

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Jelena Duvnjak



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: tehničko-tehnološki

ZAVRŠNI RAD

KVALITETA OTISKA FLEKSOGRAFSKOG TISKA

Mentor:
Student:

Prof.dr.sc. Igor Zjakić
Jelena Duvnjak

Zagreb, 2014.

SAŽETAK

Kvaliteta reprodukcija nastale s fleksografskom tehnologijom dostigla je visoku razinu, te se danas sve više poistovjećuje s kvalitetom reprodukcija nastale bakrotiskom i ofsetnim tiskom. Fleksografska tehnika tiska, u usporedbi s ostalim tehnikama, izrazito je malo proučavana i analizirana. Upravo zbog toga ovo istraživanje biti će usmjereno na ispitivanje primanja tiskarskog bojila na tiskovnoj podlogu, te ispitivanje primanja tiskarskog bojila na prethodno nanošeno tiskarsko bojilo. Otiskivanje je provedeno na šest vrste polimernih materijala. Kvaliteta primanja tiskarskog bojila definirana je na temelju promjena kolorimetrijskih vrijednosti bojila te vrijednostima neravnomjerne pokrivenosti bojila na podlozi.

Ključne riječi :

Kvaliteta reprodukcije, fleksografski tisak, tiskarsko bojilo, polimerni materijali, kolorimetrijske vrijednosti.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni materijali za izradu ambalaže	2
2.1.1. Polietilen, PE (polyethylene)	2
2.1.2. Polietilen niske gustoće, PE-LD (low density polyethylene)	3
2.1.3. Polipropilen, PP (polypropylene).....	4
2.1.4. Poli (vinil-klorid), PVC (Poly (vinyl chloride))	5
2.1.5. Poli (etilen-tereftalat), PET (Poly (ethylene terephthalate))	6
3. Fleksografski tisak.....	7
3.1. Sastav fleksografskih bojila	9
3.1.1. Veziva	9
3.1.2. Glavna veziva na bazi prirodnih materijala.....	9
3.1.3. Poliamid smole	10
3.1.4. Uloga veziva u fleksografskim bojilima	10
3.2. Otapala.....	11
3.3. Dodaci	11
3.3.1. Omekšivači	12
3.3.2. Učvršćivači	12
3.3.3. Voskovi	12
3.3.4. Sredstva protiv otiranja.....	12
3.3.5. Sredstva za matiranje	12
3.3.6. Antistatici.....	13
3.3.7. Sredstvo protiv skidanja bojila	13
3.3.8. Sredstva protiv pjenjenja i protiv električnih naboja	13
3.4. Pigmenti.....	13
3.5. Način sušenja bojila u fleksografskom tisku	14
4. PRAKTIČNI DIO.....	15
5. DISKUSIJA.....	20
6. ZAKLJUČAK	21
7. LITERATURA.....	22

1. UVOD

Fleksografski tisak je tehnika direktnog visokog tiska. Omogućava tisak na veliki broj vrsta materijala, a najčešće se koristi za tisak na različitim vrstama ambalaže (različite vrste plastične ambalaže, valovita ljepenka, papir, etikete i slično). Donekle je sličan knjigotisku, a osnovna razlika je u vrsti tiskovne forme koja je kod fleksotiska elastična, te je potreban manji pritisak da bi se otisak prenio na tiskovnu podlogu [1].

Polimerna (plastična) ambalaža je najmlađa od svih vrsta ambalaže. Industrijska proizvodnja i primjena datira unazad pola stoljeća. Polimerne materijale koristimo za izradu polimerne ambalaže (raznih vrsta i oblika), za proizvodnju polimernih filmova, folija, traka i višeslojnih polimernih i kombiniranih ambalažnih materijala. Polimerna ambalaža sve više zamjenjuje ostale ambalažne materijale, a najčešće staklo i metal [2].

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali za izradu ambalaže

Ambalaža se u najvećoj mjeri izrađuje od plastomera (termoplasta), tj. polimernih materijala linearne i razgranate strukture, topljivih na povišenim temperaturama. Sastoje se od jednog homogenog polimera (homopolimera) ili od polimera koji u strukturi ima dvije ili više vrsta ponavljajućih jedinica (kopolimera) i dodataka koji poboljšavaju fizička i kemijska svojstva polimernog materijala. Od plastomera se za izradu ambalaže najčešće koriste:

- Polietileni (PE)
- Polipropilen (PP)
- Poli (vinil-klorid), (PVC)
- Poli (viniliden-klorid,) (PVDC)
- Poli (etilen-tereftalat) (PET)
- Poliamidi (PA)
- Polikarbonat (PC)
- Homopolimeri i kopolimeri stirena.[2.]

2.1.1. Polietilen, PE (polyethylene)

Polietilen (PE) je najjednostavnija makromolekula ugljikovodika. To je jedan od najpoznatijih i najvažnijih polimera. Proizvodi se industrijski polimerizacijom etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). Sastoji se od mnoštva ponavljajućih jedinica koje, međusobno lančano povezane, grade makromolekule velikih molekulskih masa opće strukture ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Svojstva polietilena ovise o njegovoj strukturi, odnosno uvjetima polimerizacije, te o dodacima. Makromolekule polietilena nisu isključivo sastavljene od ravnih lanaca (linearne

strukture). Neki se od vodikovih atoma u ugljikovodičnom nizu mogu zamijeniti kraćim ili duljim ugljikovodičnim lancima. Takve razgranate strukture onemogućavaju gusto slaganje ugljikovodičnih lanaca, pa se povećanjem razgranatosti smanjuje stupanj kristalnosti. Upravo to omogućava proizvodnju polietilena različitih fizičkih svojstava.

Prema načinu dobivanja razlikujemo dva osnovna polietilena, koji se i najčešće koriste u proizvodnji ambalaže :

-polietilen dobiven pri niskom tlaku - polietilen visoke gustoće (*High Density Polyethylene-PE-HD*),

-polietilen dobiven pri visokom tlaku - polietilen niske gustoće (*Low Density Polyethylene-PE-LD*)

Ostali tipovi su :

-linearni polietilen niske gustoće (*linear low density polyethylene*), PE-LLD

-polietilen srednje gustoće (*medium density polyethylene*), PE-MD

-polietilen visoke gustoće i velike molekularne mase (*high molecular weight high density polyethylene*) , PE-HDHMW

-polietilen visoke gustoće i vrlo velike molekularne mase (*ultrahigh molecular weight high density polyethylene*), PE-HDUHMW [2].

2.1.2. Polietilen niske gustoće, PE-LD (*low density polyethylene*)

Osnovni lanac polietilena niske gustoće (PE-LD) je u velikoj mjeri razgranat. To je žilav materijal, visokog modula elastičnosti, masnog opipa i nepotpune smanjene prozirnosti. Viskoznost mase polietilena niske gustoće je mala i pri velikim brzinama smicanja, pa se lako prerađuje svim tehnikama prerade, a naročito ekstrudiranjem i injektiranjem.

Fizikalna svojstva polietilena ovise o: molekularnoj masi, distribuciji molekularne mase ili dugolančano granjanju, te načinu karakterističnog granjanja. Kratkolančano granjanje ima dominantan utjecaj na stupanj kristalnosti, te tako i na gustoću polietilena. Ovisno o kristalnosti mijenjaju se svojstva PE kao što su krutost, čvrstoća, tvrdoća, kemijska otpornost, temperatura omekšanja i granica popuštanja, a povećavaju se povišenjem gustoće odnosno

smanjenjem broja kratkolančanog grananja u polimeru, dok se propusnost na tekućine i plinove, žilavost i svojstva čvrstoća smanjuju.

PE-LD je djelomično kristalasta krutina, kemijski inertan. Ne otapa se ni u jednom otapalu pri sobnoj temperaturi, dok bubri u otapalima kao što su benzen i ugljikov tetraklorid. Pod utjecajem svjetla i kisika stari, gubeći čvrstoću, sposobnost istezanja i čvrstoću.

Veliku primjenu PE-LD nalazi u izradi vrećica namijenjenih čuvanju hrane u hladnjaku. Koristi se za pakiranje rezanog kruha, sendviča te zamjenjuju papirnatu ambalažu kod pakiranja šećera. Iz PE-LD filmova izrađuju se vreće i vrećice različitih oblika i veličina, za pakiranje i nošenje kupljene robe [2].

2.1.3. Polipropilen, PP (*polypropylene*)

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula s ponavljajućim jedinicama $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$. Proizvodi se postupkom koordinativne polimerizacije propilena prvenstveno uz stereospecifične Ziegler-Natta inicijatore. Strukture makromolekula polipropilena razlikuju se s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina, pa stereo ponavljane jedinice mogu biti izotaktne ili sindiotaktne, dok se PP bez stereo ponavljanih jedinica naziva ataktni PP.

Poželjno je da PP sadrži što veći udio izotaktne strukture, jer tada njegove makromolekule tvore spiralnu, vijčanu konformaciju koja pogoduje procesu kristalizacije, što je i preduvjet dobrim svojstvima PP.

Komercijalni PP sadrži do 90 % izotaktne strukture stupnja kristalnosti 60-70 %, što ovisi i o ranijoj toplinskoj obradi. PP je jedan od najlakših polimernih materijala ($\rho = 0,90-0,91 \text{ gcm}^{-3}$), dok visoko talište ($T=160-170^\circ\text{C}$) omogućuje njegovu uporabu u relativno širokom temperaturnom području. S povećanim udjelom ataktne strukture smanjuju mu se tvrdoća, čvrstoća, gustoća, krutost i tečljivost.

Važna je i veličina molekulne mase i njezina raspodjela, pa se tako tečljivost taljevine povećava s većim udjelom nižih molekulnih masa, ali istodobno opada udarna žilavost materijala. Mnoga svojstva polipropilena slična su svojstvima polietilena visoke gustoće. Međutim, polipropilen ima višu tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak polipropilena je mala udarna

čvrstoća, posebice pri nižim temperaturama. Taj se nedostatak može ukloniti kopolimerizacijom propilena s drugim α -olefinima, najviše s etilenom, koji se dodaju u količini 5-20 %, kao i dodavanjem malih količina elastomera na temelju etilena i propilena i nekonjugiranih diena (EPDM) samom polimeru.

Ukratko, PP nalazi veliku primjenu u svakodnevnoj uporabi stoga što je:

- niske cijene i vrlo male gustoće,
- visoke rastezne čvrstoće i visoke tlačne čvrstoće,
- odličnih dielektričnih svojstava,
- otporan na većinu kiselina, lužina i organskih otapala,
- ima nisku apsorpciju vlage,
- neutrovan,
- lako preradljiv,
- neosjetljiv na vlagu,
- toplinski stabilan... [2].

2.1.4. *Poli (vinil-klorid), PVC (Poly (vinyl chloride))*

PVC je polimer koji sadrži ponavljajuću jedinicu vinil-klorid, $(-\text{CHCl}-\text{CH}_2-)$. Svojstva polimera se lako mogu mijenjati tako da je danas poznato mnogo komercijalnih vrsta polimernih materijala na temelju vinil-klorida. Oni se razlikuju po načinu proizvodnje, vrsti i količini dodanog plastifikatora ili udjela komonomera. PVC ima prednost u odnosu na druge materijale jer je kompatibilan s plastifikatorima i drugim dodacima, lako se prerađuje i relativno je niske cijene. Upravo zbog toga je taj materijal ima vrlo široko područje primjene.

PVC je bijeli do žućkasti materijal, bez mirisa i boje. Teško je zapaljiv i gasi se pri uklanjanju plamena, ne upija vodu i ima doba elektroizolacijska i druga svojstva. PVC ima poprilično neregularnu strukturu vrlo niske kristalnosti, nestabilan je prema utjecaju topline, svjetla i kisika. Svojstva mu se mogu poboljšati dodatkom stabilizatora (soli olova, barija, kositra ili kadmija). Karakteriziran je dobrom tvrdoćom i sjajnošću, te izvanrednom

otpornošću na vlagu i niskom propusnošću na plinove. To ga čini pogodnim za pakiranje gaziranih pića, mineralne vode i jestivih ulja.

Meki poli (vinil-klorid) se lako prerađuje svim uobičajenim postupcima prerade. Najviše se primjenjuju ekstrudiranje i kalandiranje, kao i injektiranje, ekstruzijsko puhanje, prešanje i termooblikovanje.

Poli (vinil-klorid) ima vrlo široku primjenu. Glavna područja primjene su u građevinarstvu, za izradu cijevi i ambalaže, te širok spektar primjene u području pakiranja. Od njega se proizvode filmovi, prevlače se limene posude, plastificiraju se papiri i kartoni, proizvodi se termooblikovana ambalaža, izrađuju se boce različitih oblika i dimenzija itd. No, treba također istaknuti da se PVC sve manje koristi za izradu ambalaže za namirnice. Ograničenje u tom smislu je uslijedilo nakon saznanja o kancerogenosti monomera-vinil-klorida te iz ekoloških razloga [2].

2.1.5. Poli (etilen-tereftalat), PET (Poly (ethylene terephthalate))

PET je polimer koji se dobiva polikondenzacijom estera tereftalne kiseline $\{HOOC - (C_6H_4) - COOH\}$ ili njenih derivata s etilenglikolom (HO-CH₂-CH₂-OH).

PET se dobiva:

-polikondenzacijom estera tereftalne kiseline s etilenglikolom

-polikondenzacijom estera dimetiltereftalata s etilenglikolom.

Kada se koristi za proizvodnju ambalaže za jednokratnu upotrebu (najčešće hrane ili bezalkoholnih pića, vode i piva) koristi se naziv PET ("eng." Polyethylene terephthalate-C₁₀H₈O₄).

Staklena ambalaža više je od tisuću godina bila odlično rješenje za čuvanje tekućine. Međutim, moderno doba zahtjeva jeftiniju ambalažu, koja se lako transportira. To je dovelo do razvoja plastične, posebno PET ambalaže [2].

To je materijal koji je nelomljiv, otporan na mehanička oštećenja, izuzetno lagan, što ga čini vrlo pogodnim materijalom za dizajniranje. Upravo ova svojstva su doprinijela su velikom uspjehu PET ambalaže. Tako PET boca s gaziranim pićem može izdržati relativno veliki unutrašnji pritisak koji neće deformirati bocu ili prouzrokovati eksploziju. Znanstvenici su

dokazali da se u PET ambalaži nalazi čitav niz kemikalija, poput heksanona, oktana, nonana, benzene, tolena. Neki smatraju da je moguće, pod utjecajem svjetlosti i temperature, strukturu PET polimera razgraditi i otrovnim produktima zagađati sadržaj u boci. Ipak, su svjetski stručnjaci dokazali da je, na temelju eksperimenta u kontroliranim laboratorijima, mogućnost takvog zagađenja gotovo nemoguća.

Iako PET nije potpuno bezopasan za čovjeka i njegovu okolinu, svjetska potražnja za PET-om kontinuirano je u porastu.

Najveća mana PET ambalaže je u tome što zauzima veliki udio u domaćinstvu, a odložena na deponijima zauzima ogroman prostor. Iako je već upotrijebljena PET ambalaža otpad koji je moguće potpuno reciklirati i vratiti u ponovnu upotrebu [3].

3. Fleksografski tisak

Izvorni naziv fleksografskog tiska je anilintisak. Naziv se koristio zbog uporabe bojila koja su se proizvodila iz anilinskih materijala. Nakon spoznaje o kancerogenim svojstvima, štetnosti i otrovima koje sadržava, uporaba anilinskih bojila u tisku prehrambene ambalaže je zabranjena. Ubrzo nakon toga proizvedene su nova tiskarska bojila, ali naziv aniloks bojila se zadržao sve do 1951. godine. Tek 1952. godine nakon prvog glasanja usvojen je prijedlog Franklina Mossa za naziv fleksografski tisak koji se zadržao sve do danas. Osamdesetih godina počinje razvoj fleksotiskarskih strojeva s uređajima koji uklanjaju štetne pare iz otapala neugodnog mirisa, koje sadrže fleksografska bojila. Upravo zbog ekološke svjesnosti koriste se sve više bojila na bazi vode za neupojne podloge, a time je fleksografski tisak postao najpoželjnija tiskarska tehnika.

Fleksografski tisak se koristi za tisak raznovrsnih ambalaža, tisak malih i velikih naklada, a glavna prednost mu je niska cijena i visoka kvaliteta tiska. Svojim kvalitetama udovoljava današnjem zahtjevnom tržištu.

Fleksografski tisak predstavlja tehniku visokog tiska, te predstavlja postupak reljefnog tiska. Koristi fleksibilne mekane (kompresibilne) tiskovne ploče povišenih tiskovnih elemenata. Upravo zbog fleksibilnosti forme dopire do teško dostupnih mjesta, prilagođava se raznim neravninama i nepravilnostima na površinama. Najčešće se koristi za tiskanje sredstava za omatanje i ambalaže od valovitih ljepenki i kartona.

U tehnici tiska koristi se jedan cilindar za doziranje takozvani aniloks valjak, nanosi tiskovnu boju na povišene, izbočene površine tiskovnih elementa. Za dobivanje otiska s kompresibilne tiskovne forme na tiskovni materijal potreban je lagani pritisak.

Kod fleksotiskarskih postupaka upotrebljavaju se tri temeljne tiskovne forme :

Tiskarski agregat s dva valjka i s jednim nožem ili rakelom, te tiskarski agregat s dva valjka i dva noža. Tiskarski agregat s dva valjka se najčešće upotrebljava kod starih fleksotiskarskih strojeva, te strojeva za tisak uskih traka.

Svaki fleksotiskarski stroj posjeduje aniloks valjak, na čijoj površini su ugravirane sitne vakuole, prostim okom nevidljive. Aniloks valjak može biti čeličan ili presvučen sa slojem keramike, na koju se laserom graviraju čestice za bojilo.

Kod fleksotiskarskog agregata s dva valjka, gumirani valjak tj. uronje se okreće u koritu, te iz njega uzima tekuće bojilo, koju nanosi na aniloks valjak. Prilikom okretanja uronjenog gumiranog valjka, te aniloks valjka koji su u međusobnom doticaju, pod pritiskom dolazi do prijenosa boje u čašice. Obojeni aniloks valjak se na mjestu dodira podesi na lagani kontakt na tiskovnu ploču, te nakon što se to podesi, pločni cilindar na tlak, koji omogućuje direktno otiskivanje obojene tiskovne slike s tiskovne ploče na tiskovni materijal. Čelični tiskovni cilindar kod otiskivanja pridržava i podupire tiskovni materijal. Suvišno bojilo s obojenog aniloks valjka uklanja se struganjem pomoću rakel. Rakel se troši tijekom rada tako da se nakon nekoga vremena zamjenjuje cijeli rakel.

Fleksografski tisak koristi brzo sušeće tekuće bojilo na bazi otapala (vodena baza ili alkoholna baza). Fleksografski tisak je postupak koji se koristi za proizvodnju ambalaže za pakiranje namirnica i drugih proizvoda koji sadrže suhe tvari, upijaju vodu, kiseline, ulja, soli... Zbog sigurnosnih razloga tiskovna bojila i lakovi na ambalaži prehrambenih proizvoda ne smiju biti u neposrednom kontaktu. Fleksografska bojila moraju posjedovati svojstva koja odgovaraju svojstvima tiskovnih materijala (papir, PVC folije, alu-folije, tekstil, limovi). Za kvalitetan tisak biraju se najkvalitetnija bojila, bojila koja najmanje štete ljudskom zdravlju i ona koja u najmanjoj mjeri zagađuju okoliš. Uporabu fleksografskih bojila u proizvodnji, tisku na raznovrsnu ambalažu, kutije, cigarete, vrećice od papira, folije i slično propisuju određeni zakonski propisi. Posebnu pažnju zahtijevaju bojila i njihova otapala. Njihova se pakiranja moraju obilježavati odgovarajućih internacionalnim znakovima kod fleksografskog bojila i njihovih otapala, jer sadrže nisko molekularne akrilate kao zapaljive komponente koje također

određuju i njihovo rukovanje prilikom transporta. Za fleksografska bojila vrijede i sigurnosne napomene kao što su zabrana bacanja bojila i otapala u kanalizaciju. Zbog lake zapaljivosti posude za bojila se trebaju držati na prozračnim mjestima, držati podalje od izvora zapaljenja, ukloniti elektro-statičke naboje, kod prolijevanja bojila koristiti pijesak, tekući pufer ili ugljični dioksid. Uz to, treba spriječiti kontakt s očima i kožom, te prilikom rukovanja koristiti zaštitna odijela, cipele... [4].

3.1. *Sastav fleksografskih bojila*

Fleksografska bojila su načinjena na osnovi otapala. Od komponenata koje omogućuju obojenje koriste se pigmenti, koje se sa vezivnim materijalima vežu za tiskovni materijal. Također sadrži dodatke koji daju posebna svojstva bojilu. Dodaci zajedno sa glavnim vezivom određuju i uporabu tiskovnih bojila.

Fleksografski tisak koristi brzo sušeca bojila niskog viskoziteta, jer sadrže fleksotiskarska otapala koja se najčešće baziraju na organskim otapalima etil-acetat ili etanol. Što se tiče bojila na bazi vode osnova je prirodna voda ili voda s malim udjelom organskih otapala.

Omjer komponenata kod fleksografskih bojila za tisak ambalaže najveći postotak predstavlja otapalo (65%), vezivo(13%), pigmenti (12%), te aditivi (10%) čiji je postotak najmanji [4].

3.1.1. *Veziva*

Vezivo u tiskovnim bojilima ima dvije značajne uloge. Jedna je mogućnost pripremanja bojila u tiskovnom stroju, poboljšanje prijenosa bojila, te fiksiranje komponenti bojila u tiskovni materijal. Druga uloga veziva, bez obzira na kombinaciju aditiva što određuje svojstva sloja ili filma bojila, je da će na tiskovnom materijalu osušeni film bojila trajno izdržati.

Za proizvodnju veziva najčešće se koriste polimeri duge lančane molekule s visokom molekularnom težinom.

Polimeri su makromolekularni spojevi izgrađeni od velikog broja osnovnih jedinica - monomera. U makromolekuli monomeri su međusobno povezani kovalentnim vezama. Polazne jedinice koje sudjeluju u sintezi makromolekula nazivaju se monomeri [4].

3.1.2. *Glavna veziva na bazi prirodnih materijala*

Celuloza (*lat. cellula: mala ćelija*) je bijela vlaknasta tvar bez okusa i mirisa, netopljiva u vodi i organskim otapalima. Glavni je sastojak staničnih stijenki biljaka. Najrasprostranjeniji je polisaharid i najrašireniji je organski spoj na Zemlji. Celuloza je polimer glukoze.

Građena je od dugih nizova međusobno povezanih molekula disaharida celobioze, od koje potpunom hidrolizom nastaje glukoza. Celuloza, lignin i drugi ugljikohidrati izgrađuju nosive stjenke stanice i drvenasto tkivo biljaka.

U gotovo čistom stanju nalazi se u pamuku (98%), a u drvu je ima 40-50% (uz lignin i druge primjese), a u slami oko 30%.

Nitroceluloza se već jako dugo upotrebljava u proizvodnji veziva. Glavno vezivo za proizvodnju fleksografskih bojila za ambalažni tisak sadrži nitroceluloze. Više od 50% svih fleksografskih bojila ima bazu izrađenu upravo od tih polimera. Ambalažni tisak koristi i druge celulozne derivate - sastoje se iz etil-celuloze, celuloznog-aceto-propionata i celuloznog-aceto-baturata.

Nitroceluloze se dobivaju nitracijom celuloze s jednom mješavinom dušične i sumporne kiseline. Kvaliteta nitroceluloze ovisi o molekularnoj težini i stupnju nitracije. Za proizvodnju tiskarskih bojila koriste se nitroceluloze niskog stupnja nitracije (10,7 i 12,3 % dušika). Upravo zbog malog postotka dušika, te niskog stupnja nitracije mogu se sigurno upotrebljavati bez opasnosti od suhog filma bojila. Zato se nitro boje flegmatiziraju sa 65 % krutih tvari otopljenih u alkoholu (etanol ili isopropanol). Fleksografska bojila na bazi nitroceluloze relativno su univerzalne za različite upotrebe [4].

3.1.3. *Poliamid smole*

Za proizvodnju veziva na prirodnoj bazi upotrebljavaju se poliamid smole koje se dobivaju s dikarbonskom kiselinom. Topljivost smole je različita u čistom i razrijeđenom alkoholu. Poliamid smole su termo plastične i imaju dobra svojstva, stoga se i fleksografska bojila baziraju na polietilenu. Druga tiskarska bojila i lakovi baziraju se na poliamid smolama.

3.1.4. *Uloga veziva u fleksografskim bojilima*

Za fleksografska bojila važna su glavna veziva. U tu grupu spadaju polimeri – poliesterske smole, poliuretanske smole, ketonske smole... Poliesterske smole najčešće se upotrebljavaju i u dvokomponentnom sustavu, kao omekšivači i smole držači.

Fleksotiskarska tehnika od veziva najčešće koristi: celulozni nitrat, polivinilacetat, te poliamide. Od otapala koristi etanol, isopropanol, etilacetat, benzine...

Vodeni fleksografski tisak koristi tvrde smole, akrilne smole i šelak od veziva, a kao otapalo koristi vodu (alkoholi) [4].

3.2. *Otapala*

Glavna uloga otapala su otapanje čvrstih veziva.

Za proizvodnju tiskarskih bojila upotrebljava se čitav niz kemijskih otapala: ugljikohidrati (benzini, mineralna ulja...), ketoni (aceton, metiletilacetat MEA...), esteri (etilacetat, n-propilacetat), glikoli i derivati, alkoholi (etanol, n-propanol), voda. Budući da fleksografski tisak koristi tekuće tiskarsko bojilo, moraju se pripremati za korištenje zbog niskog viskoziteta. Također veziva i aditivi povisuju viskozitet bojila, te ga je potrebno prije tiska podesiti jednim otapalom. Otapala kod fleksografskih bojila moraju biti bezbojna, ne smiju isparavati nakon tiska s otisaka i moraju posjedovati visoka kemijska svojstva otpornosti. Također je poželjna što niža toksičnost, te neznatnost mirisa.

Glavno otapalo za fleksografsko bojilo na području tiska ambalaže sadrži etanol i etilacetat, te nisko molekularne alkohole i estere u malim količinama. U posebnim slučajevima sadrži i ketone (npr. aceton), a alkohol i derivati glikola zbog svojstava sporijeg isparavanja koriste kao usporivači sušenja. Za rad u tiskarama su bitna i fizikalna svojstva otapala. Potrebno je poznavanje tehničkih podataka –zapaljivost, temperature paljenja.

Prilikom prelaska otapala iz tekućeg stanja u paru, dolazi do isparavanja, te ishlapljivanja u plinskom obliku, te je potrebno definirati vrelišta za svako otapalo. Za fleksografski tisak važna otapala su etanol, etilacetat, ispropilaceta i metiletilketon zbog niskih vrelišta [4].

3.3. Dodaci

Dodaci služe za određivanje svojstava veziva, tj. svojstava filma/sloja bojila. Služe za poboljšavanje kvalitete tiskovnih bojila. Neki od dodataka su : omekšivači, učvršćivači, voskovi, sredstvo protiv otiranja, sredstvo za matiranje, antistatici, sredstvo protiv skidanja bojila, sredstva protiv pjenjenja i protiv električnih naboja i pigmenti.

3.3.1. Omekšivači

Omekšivači služe za fleksibilizaciju sloja bojila, povećanje mehaničke otpornosti, te otklanjanje prskanja bojila. Omekšivači su uglavnom monomeri, ali ih mogu zamijeniti i esteri organskih kiselina (adipinske, limunske...) [4].

3.3.2. Učvršćivači

Glavna uloga učvršćivača je bolje primanje bojila, te učvršćivanje bojila na površini tiskovnog materijala, koji tijekom tiska može polarizirati. Tijekom tiska površina folija može polarizirati električnim nabojem, pri čemu tako polarizirane površine odbijaju bojilo. Također naboj može izazvati zapaljenje folije i bojila, te iskrenje [4]. U prijenosu bojila s tiskovne forme na tiskovnu podlogu pomaže nabijena korona, koja svojim elektrostatskim silama privlači bojilo [1].

3.3.3. Voskovi

Voskovi u osušenom filmu smanjuju svojstva skidanja i brisanja sa tiskovne podloge. Također onemogućuju pucanje filma bojila, te mehaničko oštećenje [4].

3.3.4. Sredstva protiv otiranja

Sredstva za otiranje služe za poboljšavanje svojstava tiskovnih bojila za tisak ambalaže. Sastoji se od kombinacije voskova, masnih kiselina i parafina [4].

3.3.5. Sredstva za matiranje

Sredstva za matiranje se proizvode od grubih čestica voska ili produkata kremene kiseline. Kod osušenog filma boje smanjuju sjaj i povećavaju difuznu svijetlost [4].

3.3.6. *Antistatici*

Kod tiska na folije s premalom vlažnošću zraka pojavljuju se smetnje elektrostatičnog naboja, koje mogu dovesti do zapaljenja i opasnosti za siguran rad. Zato se prije tiska, tj. nanosa bojila visoko polarizirana područja s povišenom koncentracijom iona trebaju neutralizirati povećanjem vlage u zraku, odnosno sa sprejom antistatik [4].

3.3.7. *Sredstvo protiv skidanja bojila*

Sredstva se upotrebljavaju kod tiskovnih bojila koje sadrže metalne pigmente (aluminijske bronze, bronce, zlatnog bojila), te kod boja s perlastim sjajem. Sredstvo sprečava taloženje metalnih pigmenata u bojaniku, te nakon sušenja sprječava otiranje osušenog filma bojila [4].

3.3.8. *Sredstva protiv pjenjenja i protiv električnih naboja*

Sredstva se koriste kao pomoćna disperzijska sredstva za vodena bojila i u slučajevima kada se tiskovno bojilo pjeni. Kada se tiskovno bojilo pjeni sredstvo se može stavljati direktno u tiskovno bojilo u bojaniku ili u pumpi za pumpanje bojila [4].

3.4. *Pigmenti*

Sredstva za bojanje proizvode se na različite načine iz različitih sirovina. Kroz povijest mijenjali su se načini na koji je čovjek dolazio do bojila, te su se neprekidno otkrivali različiti načini i izvori novih bojila. Npr. da bi se dobio 1 gram purpura bilo je potrebno preraditi najmanje 8000 purpurnih školjaka. Pored organskih radila se i ekstrakcija anorganskih bojila i pigmenata. Zemni pigmenti također su se koristili za proizvodnju bojila.

1771. godine počela proizvodnja i razvoj sintetsko-organskih bojila i pigmenata. U 19.st. BASF (Badischen Anilin-und Sodafabrik) je proizvela anilinska bojila.

U modernom fleksografskom tisku koji se danas koristi upotrebljavaju se anorganski i organski pigmenti, metalni i briljantno sjajni pigmenti.

1952. godine anilin tisak je preimenovan u fleksografski tisak, te se boje više ne zovu anilin-bojila, već fleksografska bojila.

Pigmenti za fleksografska bojila su prema DIN standardima definirani kao netopivi anorganski ili organski. Za proizvodnju bojila najčešće se upotrebljavaju anorganski

titandioksid (TiO_2) i cinksulfid (ZnS) bijeli pigmenti. Za crne pigmente koristi se čađa. Posebnu grupu čine boje koje se proizvode iz svijetlećih-florescentnih pigmenata. Njihova karakteristika je da apsorbiraju 50% svjetla, a ostatak reflektiraju. Pojedini svjetleći efekti i UV-dijelovi koji apsorbiraju do 100% dio svjetla naše oči ne mogu vidjeti, te su vidljivi samo pomoću UV svjetiljke. Neki svjetleći tonovi fleksografskih bojila sadrže organske pigmente od područja čistih tonova purpurne/magenta tona bojila do tonova violetnog tona. Posebni pigmenti koriste se za crvena područja (organski spojevi), žuto-narančasto područje (azo i bisazo pigmenti), plavo i zeleno područje (bakreni-ftalocianin pigmenti).

U proizvodnji fleksografskih bojila koriste se i metalni pigmenti – aluminijski: Također se koristi i brončana prašina (mješavina bakra i cinka ili legura bakra i cinka). Nijanse metalnih bojila dobivaju se kombinacijom različitih postotaka bakra, cinka, aluminija i konvencionalnih bojila. U današnjem fleksografskom tisku sve češće se proizvode bez metalnog bojila, tj. imitacije zlata. Za sprječavanje taloženja metalnih pigmenata, te perlastih pigmenata kod tiskovnih bojila niskog viskoziteta dodaju se aditivi čija je uloga održavanje sustava homogenim.

ECKART-efekt pigmenti su doprinijeli zanimljive inovacije u proizvodnji bojila. Vrlo su značajni u proizvodnji automobilskih lakova, metalnog praha, te industriji lakova za tiskarska bojila. ECKART je vodeći svjetski proizvođač pigmenata za grafičku industriju. Stalnim istraživanjima, razvojem i ispitivanjima dolazi do razvoja novih tiskarskih bojila s metalnim efektom [4].

3.5. Način sušenja bojila u fleksografskom tisku

Razlikujemo procese upijanja i isparavanja kod procesa fizikalnog sušenja bojila koji se zagrijavanjem ubrzavaju. Nisko viskozna bojila koja se sa svojim sastavnim dijelovima upijaju u kapilare tiskovnih materijala pogodne su kod jakoupijajućih materijala kao što su karton i papir. Veziva se na površini tiskovnih materijala raspršuju vrlo brzo, te se stvara ljepljivi film tiskovnog bojila [4].

4. PRAKTIČNI DIO

Praktični dio rada sastoji se od otiskivanja cijan i bijelog bojila na bazi otapala (Huber, Gecko Bond Top). Otiskivanje je napravljeno pomoću K Hand Coater uređaja, broj 2. Ispitivanje primanja fleksografskog bojila provedeno je na šest tiskovnih podloga, četiri transparentne: PVC, PP, PELD i PET, a dvije netransparentne podloge: PELD i PP. Kvaliteta ostiska, odnosno kvaliteta primanja tiskovnog bojila na tiskovnu podlogu određivana je na temelju promjena kolorimetrijskih vrijednosti bojila (ΔE^* , ΔL^* , Δa^* , Δb^*) te vrijednostima neravnomjerne pokrivenosti bojila na podlozi. Kolorimetrijske vrijednosti $L^*a^*b^*$ predstavljaju tri dimenzije spektra bojila CIE $L^*a^*b^*$, gdje su a^* i b^* koordinate koje predstavljaju obojenje, a L^* svjetlinu. Kolorimetrijske vrijednosti dobivene su pomoću uređaja SpectroEye (X-Rite) pod standardiziranim uvjetima status E. Neravnomjerna pokrivenosti tiskovne podloge s bojilom dijeli se na dvije razine, prema standardu ISO 3660:

1. mikro razinu ($>42 \mu\text{m}$ i $<1270 \mu\text{m}$) te se tako promatra zrnatost punog tona,
2. makro razinu ($>1270 \mu\text{m}$) gdje se definira vrijednost nejednolična reprodukcija punih tonova [5].

Tablica 1. Razlika boja (ΔE^*) između cijan otisaka dobivenih na različitim podlogama

	PELD	PELD _b	PET	PP	PP _b	PVC
PELD	/	10,23	1,14	1,68	10,21	1,19
PELD _b	10,23	/	10,83	11,37	2,4	9,78
PET	1,14	10,83	/	2,05	10,7	1,98
PP	1,68	11,37	2,05	/	11,56	1,6
PP _b	10,21	2,4	10,7	11,56	/	10,02
PVC	1,19	9,78	1,98	1,6	10,02	/

Tablica 2. Razlika boja (ΔE^*) između otisaka s bijelom i cijan bojom dobivenih na različitim podlogama

	PELD	PELD _b	PET	PP	PP _b	PVC
PELD	/	3,93	2,93	4,03	3,28	1,9
PELD _b	3,93	/	2,57	6,9	4,57	2,86
PET	2,93	2,57	/	4,79	3,46	1,98
PP	4,03	6,9	4,79	/	4,64	4,54
PP _b	3,28	4,57	3,46	4,64	/	3,44
PVC	1,9	2,86	1,98	4,54	3,44	/

Tablica 3.,4., i 5. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE L*a*b* između cijan otisaka dobivenih na različitim podlogama

Tablica 3. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE L*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	11,66	0,9	2,47	12,87	0,59
PELDb	11,66	/	11,73	13,55	1,81	11,06
PET	0,9	11,73	/	2,62	13,41	0,26
PP	2,47	13,55	2,62	/	15,7	2,37
PPb	12,87	1,81	13,41	15,7	/	13,3
PVC	0,59	11,06	0,26	2,37	13,3	/

Tablica 4. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE a*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	15,79	2,2	1,25	14,35	1,42
PELDb	15,79	/	16,82	17,21	2,59	14,7
PET	2,2	16,82	/	0,42	14,94	3,25
PP	1,25	17,21	0,42	/	14,78	2,73
PPb	14,35	2,59	14,94	14,78	/	12,26
PVC	1,42	14,7	3,25	2,73	12,26	/

Tablica 5. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE b*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	3,58	1,27	2,82	7,83	2,27
PELDb	3,58	/	3,17	6,72	3,45	5,9
PET	1,27	3,17	/	3,18	6,88	1,87
PP	2,82	6,72	3,18	/	9,9	0,84
PPb	7,83	3,45	6,88	9,9	/	9,02
PVC	2,27	5,9	1,87	0,84	9,02	/

Tablica 6.,7., i 8. Razlike kolorimetrijske vrijednosti CIE L*a*b* između otisaka s bijelom i cijan bojom dobivenih na različitim podlogama

Tablica 6. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE L*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	6,33	4,38	5,61	5,4	2,93
PELDb	6,33	/	4,26	10,5	7,98	4,5
PET	4,38	4,26	/	6,22	5,03	2,49
PP	5,61	10,5	6,22	/	6,05	6,76
PPb	5,4	7,98	5,03	6,05	/	6,11
PVC	2,93	4,5	2,49	6,76	6,11	/

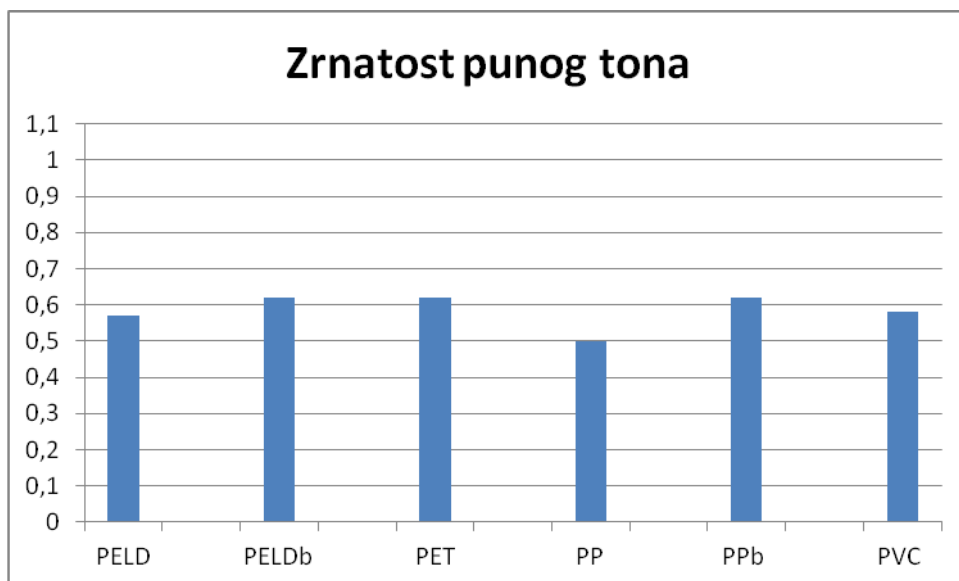
Tablica 7. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE a*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	5,93	3,08	6,76	4,02	2,21
PELDb	5,93	/	4,56	11,64	6,72	4,45
PET	3,08	4,56	/	7,4	4,66	2,32
PP	6,76	11,64	7,4	/	7,26	7,32
PPb	4,02	6,72	4,66	7,26	/	4,06
PVC	2,21	4,45	2,32	7,32	4,06	/

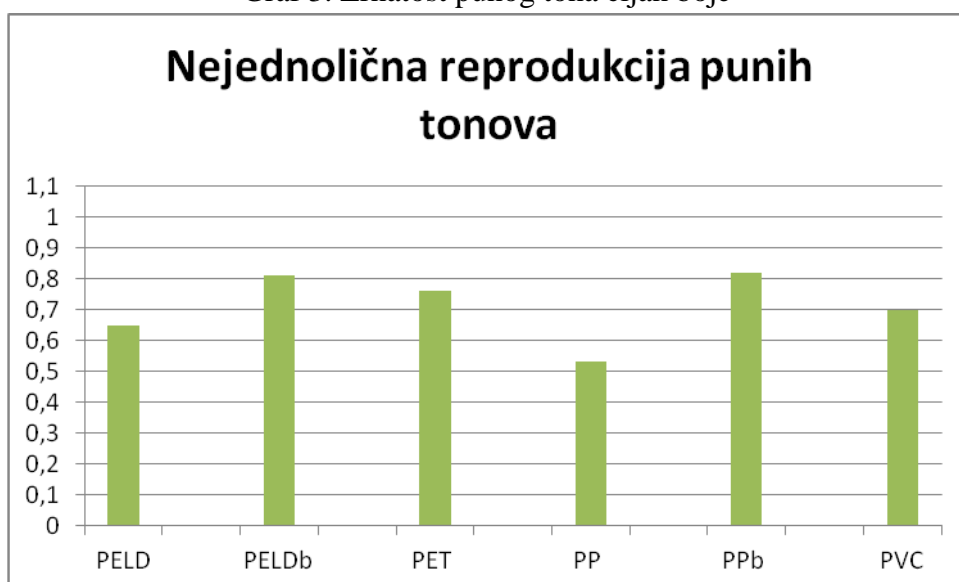
Tablica 8. Razlike kolorimetrijskih vrijednosti CIE b*

	PELD	PELDb	PET	PP	PPb	PVC
PELD	/	3,75	3,23	4,89	4,74	2,17
PELDb	3,75	/	1,26	1,99	4,87	3,07
PET	3,23	1,26	/	2,54	4,08	2,69
PP	4,89	1,99	2,54	/	6,24	3,5
PPb	4,74	4,87	4,08	6,24	/	4,98
PVC	2,17	3,07	2,69	3,5	4,98	/

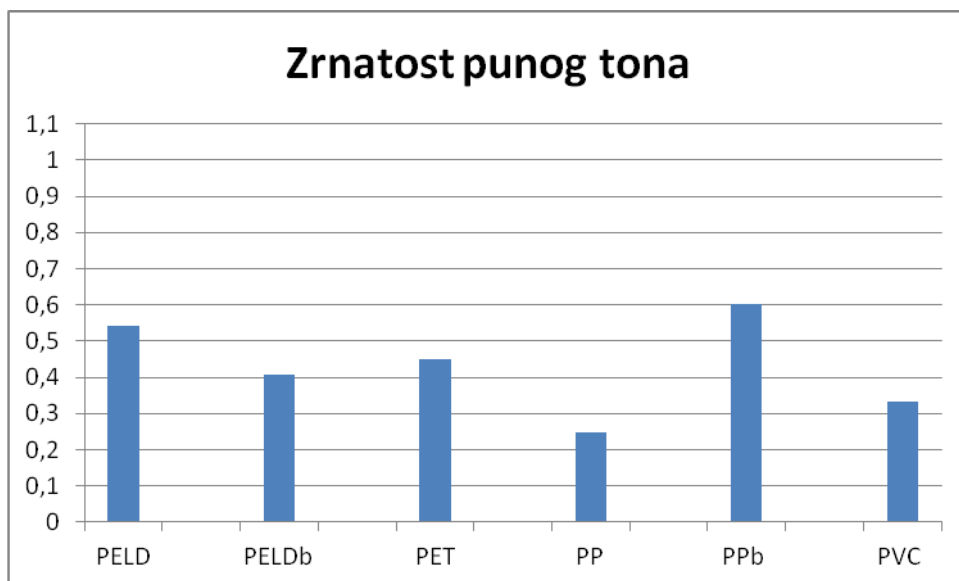
Dobiveni uzorci promatrani su pomoću dva parametra: zrnatost punog tona i nejednolična reprodukcija punog tona, te su na grafovima prikazani rezultati.



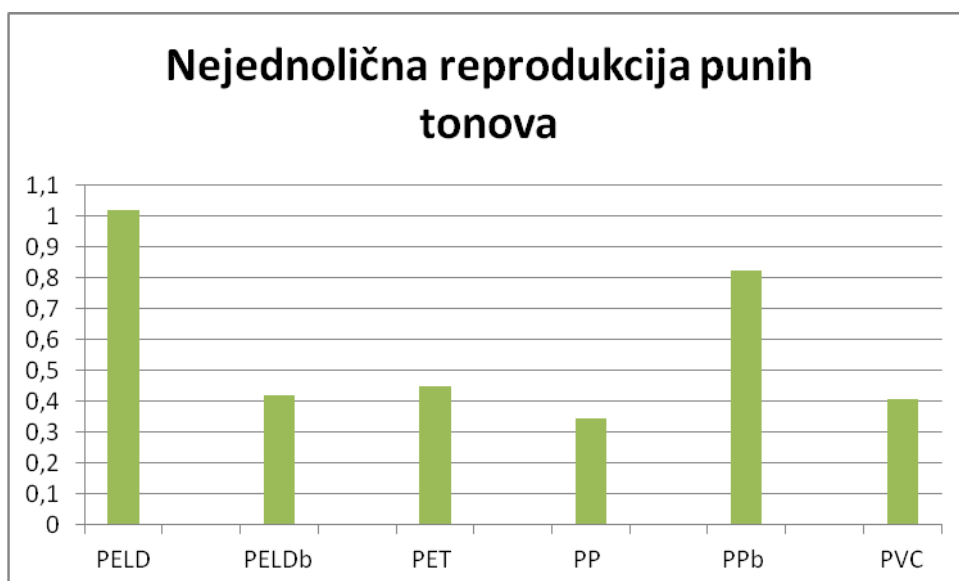
Graf 3. Zrnatost punog tona cijan boje



Graf 4. Nejednolična reprodukcija punih tonova cijan boje



Graf 1. Zrnatost punog tona



Graf 2. Nejednolična reprodukcija punih tonova za cijan i bijelu boju

5. DISKUSIJA

Iz rezultata tablice 1. razlike bojila (ΔE^*) su uočljive izrazito niske razlike između cijan otisaka dobivenih na različitim podlogama, kod PET i PELD podloga razlika je 1,14, kod PELD i PVC podloga je 1, 19, dok je kod PVC i PP podloga 1, 6. Ova tri materijala svrstavamo u transparentne polimerne materijale. Razlika u boji na sva tri primjera je mala i u okviru dopuštene tolerancije koja se podrazumijeva do vrijednosti 2. Najslabije prijanjanje cijan bojila na podlogu primjećuje se na podlogama PELD, PELDb i PPb. PELD je transparentni polimerni materijal, dok PELDb i PPb podloge spadaju u grupu netransparentnih polimernih materijala. Temeljem razlika između materijala, vidljiva je izrazito velika razlika u otisku bojila (ΔE^*). Kod PELD i PELDb podloga je 10, 23, kod PELDb i PPb podloga je 10,21, dok je kod PELDb i PP podloga 11,37.

Podaci iz tablice 2. pokazuju razliku prijanjanja otiska bijelog i cijan bojila. Dobivena razlika je vidljiva između otisaka i njenu kvalitetu moguće je usporediti.

Između PELD i PVC podloga primjećujemo najnižu razliku u odnosu na druge materijale, a ona iznosi 1, 9. Ta vrijednost je mala i u okviru je dopuštene tolerancije. Umjerena razlika u otisku bojila vidljiva je između PPb i PELD podloga, koja iznosi 3, 28, te kod PPb i PET podloga koja je 3, 46. Najlošiji otisci su dobiveni na PELD i PP podlogama i iznose 6, 9. Ova vrijednost rezultata izlazi iz okvira dopuštene tolerancije koja uzrokuje loš otisak.

Projekcija rezultata na grafu 1. zorno nam prikazuje zrnatost punog tona za cijan i bijelu boju. Iz grafa očitavamo najnižu vrijednost zrnatosti punog toga za cijan i bijelu kod PP materijala, dok je najviša vrijednost vidljiva kod PPb materijala. Usporedno s ovim rezultatima cijan i bijele boje, možemo analizirati zrnatost punog toga cijan boje. Vrijednosti rezultata prikazuju jaču zrnatost što pretendira slabiji otisak na materijalima. Najniža vrijednost je uočljiva kod PP materijala, dok je najviša, ali i jednaka vrijednost rezultata vidljiva kod PPb, PET i PELDb.

Slijedom analiza, ispitivana je i nejednolična reprodukcija punih tonova na materijalima. Temeljem dobivenih rezultata na grafu 2. vidljiva je najbolja reprodukcija cijan i bijele boje kod PP materijala, dok je najslabija reprodukcija uočljiva kod PELD materijala. Usporedno s tim, na grafu 4. Vidljiva je najbolja reprodukcija cijan boje također na PP materijalu, dok je na PELDb i PPb materijalu najslabija.

6. ZAKLJUČAK

Vrijednost dopuštene tolerancije nam ukazuje na vidljivost otiska koja se smatra prihvatljivom ljudskom oku koje u toj vrijednosti, koja iznosi 2. Temeljem kolorimetrijske metode moguće je precizno utvrditi prihvatljivost kvalitete otiska.

U diskusiji smo navodili razlike dvaju bojila (ΔE^*) kao predmete analiza koji su nas upućivali na razlike kvalitete materijala, odnosno kvalitete podloge za prijanjanje bojila. Uzevši u obzir te rezultate i rezultate razlike kolorimetrijske vrijednosti CIE $L^*a^*b^*$, primjećujemo kako su uzorci s cijan i bijeli bojilom slični, dok su otisci samog cijan bojila veoma različiti. S obzirom na rezultate možemo zaključiti da se cijan bojilo bolje prihvaća ako imamo bijelo bojilo predhodno nanešeno i osušeno, nego kada se cijan bojilo otiskuje izravno na polimerni materijal.

Uz kvalitetu reprodukcije, uočljiva je i razlika materijala u odnosu na mjerenje zrnatosti punog tona i nejednolične reprodukcije punih tonova. Kod otisaka cijan boje, ali i cijan i bijele boje, PP materijal se pokazao kao najkvalitetnija podloga za otiske.

7. LITERATURA

[1.] Majnarić I. (2004) Kvaliteta digitalnih otisaka uvjetovana starenjem tiskovne podloge, Zagreb

[2.] Vujković, I.; Galić, K. & Vereš, M. (2007)., Ambalaža za prehrambene namirnice, Tectus, Zagreb

[3.] Leach, R. H., Pierce, R. J. 2008. The printing Ink Manual, 5th edition. Springer

[4.] Young, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids, *Philosophical Transactions of the Royal Society Volume. 95*, p. 65–87.

[5.] <http://www.efikasnost.com/2011/06/28/polietilen-teraftalat-pet/> - Portal za energetske efikasnosti, 25.07.2013.g.