

HYDROFOBIZÁCIA POVRCHOVÝCH POLYMÉRNÝCH VRSTVIEV UV ŽIARENÍM

IVANA LÖRINCZOVÁ, VIERA JANČOVIČOVÁ
a MICHAL ČEPPAN

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika
e-mail: lorinczova@chelin.chtf.stuba.sk

Došlo 13.2.02, prepracované 10.11.02, prijaté 5.12.02.

Kľúčové slová: hydrofilné vrstvy, fotopolymerizácia, ink-jetové výtlačky

Obsah

1. Úvod
2. Metódy hydrofobizácie
3. Hydrofobizácia prostredníctvom fotopolymerizácie
4. Hydrofobizácia povrchových vrstiev médií pre ink-jetovú tlač
5. Fotochemická stabilizácia ink-jetových výtlačkov
6. Záver

1. Úvod

Hydrofilné polymérne vrstvy sú polárne materiály, ktoré ponúkajú excelentnú rezistenciu voči nepolárnym rozpúšťadlám a zásadám, oxidačným a redukčným činidlám¹. Ich problémom je však degradácia vo vlhkom prostredí.

Cieľom tejto prehľadnej práce je zhrnutie najnovších poznatkov týkajúcich sa programovanej hydrofobizácie hydrofilných vrstiev prostredníctvom fotopolymerizácie a ich využitie na stabilizáciu ink-jetových výtlačkov voči vlhkosti prostredníctvom UV-vytvrdzovateľných polymérnych vrstiev nanesených na papier.

2. Metódy hydrofobizácie

Modifikácia hydrofilných vrstiev na vrstvy hydrofóbne sa v praxi využíva na rôzne špecifické účely, napr. pri ukotvovaní farby na papier, na ochranu kamenných sôch a monumentov, ochranu predmetov voči korózii a v mikroelektronike. Prepínanie týchto vlastností je realizovateľné rôznymi metódami, napr. fotochemickou modifikáciou vrstvy pôsobením UV žiarenia, chemickou polymerizáciou, tvorbou nerozpustných komplexov prídavkom špeciálneho činidla alebo využitím fyzikálnych princípov schnutia a následných chemických reakcií prebiehajúcich v sledovanej vrstve.

3. Hydrofobizácia prostredníctvom fotopolymerizácie

UV-vytvrdzovateľné systémy všeobecne vyhovujú vzrastajúcim environmentálnym záujmom, ktoré limitujú používanie toxických rozpúšťadlových systémov, prchavých látok a iných aditív². Tekutá formulácia môže byť takmer okamžite transformovaná na tuhý polymérny materiál jednoduchou expozíciou UV svetlom pri bežnej teplote vzduchu bez emisie prchavých organických zlúčenín a s nízkou spotrebou energie^{3–5}.

Bezrozpúšťadlové UV-vytvrdzovateľné živice obsahujú zmes fotoiniciátora, funkčného monoméru a monoméru s nízkym bodom vyparovania, ktorý plní úlohu reaktívneho riedidla pri úprave viskozity systému⁶.

Súčasným trendom je nahrádzanie toxických monomérov alebo redukcia ich obsahu a snaha o rozvoj vodou riediteľných UV-vytvrdzovateľných systémov, pretože voda je jedinečným a žiadaným rozpúšťadlom⁷ vďaka svojej netoxickosti, nízkej cene a zároveň schopnosti regulovať viskozitu kompatibilných systémov.

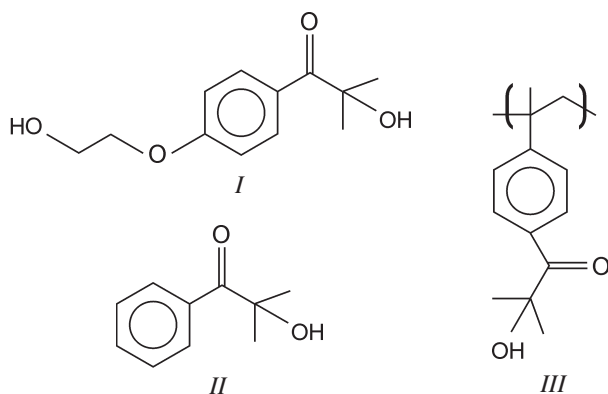
Nevýhodou pripravených hydrofilných vrstiev je ich nižšia chemická a mechanická odolnosť a tiež zvýšenie času potrebného na spracovanie vrstvy kvôli zavedeniu fázy sušenia náteru – odstránenie vody z disperzie potrebnej na dosiahnutie koalescencie častíc. V on-line vytvrdzovacích aplikáciách je limitujúcim faktorom pre rýchlosť spracovania doba schnutia, ktorá môže byť výrazne urýchlená použitím infračerveného žiarenia. Ďalším z problémov sprievodným pre vodou riediteľné nátery, ktorý vyplýva z ich hydrofilného charakteru, je degradácia vplyvom vlhkosti⁸.

Modifikáciou tenkých hydrofilných vrstiev prostredníctvom expozície UV-žiarením, ktoré iniciuje proces fotopolymerizácie, a tým eliminuje spomínané nevýhody, možno zabezpečiť programované prepínanie vlastností ožiarennej vrstvy. Získaná vrstva vykazuje kombináciu flexibilných vlastností polymérov s vysokou molekulovou hmotnosťou a vysokej pevnosti polymérnej siete.

Základnými požiadavkami na fotoiniciátory^{9–13} používané v UV-vytvrdzovateľných systémoch pre nátery papiera sú^{14–19}:

- vysoká absorpcia v oblasti použitého žiarenia,
- vysoký kvantový výťažok pre vznik radikálov,
- vodorozpustnosť alebo schopnosť tvorby vodných disperzií,
- nežltnutie,
- bezzápachovosť,
- nízka prchavosť,
- netoxickosť,
- nízka migrácia,
- cenová efektivita.

Vodorozpustné iniciátory, ktoré sa využívajú pri micelárnej fotopolymerizácii, fotochemickom očkovaní, chemických syntézach, na prípravu povrchových náterov a prijímacích vrstiev zobrazovacích médií, spĺňajú vo väčšine prípadov požiadavku netoxickosti a majú nízku tendenciu migrovať k po-



vrchu, čo prispieva k zlepšeniu vlastností vytvrdených kompozícií. Medzi vodorozpustné iniciátory patria deriváty aceto-fenónu, antrachinónu, benzilu, benzoínu a benzofenónu, ktoré majú kvôli vodorozpustnosti zavedenú vhodnú funkčnú skupinu ($-\text{OH}$; $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $-\text{COOH}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; $-\text{SO}_3\text{M}^+$, kde M je alkalický kov; $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{X}^-$, kde X je Cl alebo Br) (cit.²⁰).

Aj keď v súčasnosti existuje veľké množstvo iniciátorov, problémom zostáva ich dobrá vodorozpustnosť. Vo väčšine prípadov sa pohybuje pod 1 %. Príkladom komerčne využívaných iniciátorov pre vodné disperzie sú fenyl(1-hydroxyalkyl)ketóny Irgacure 2959 (*I*) (cit.²¹) a Darocur 1173 (*II*) (cit.²²) (Ciba Specialty Chemicals) a Esacure KIP150 (*III*) (cit.²³) (Sartomer).

Fenyl(1-hydroxyalkyl)ketóny sú vysoko reaktívne foto-iniciátory, ktoré poskytujú vyššiu termickú stabilitu ako benzil ketály a súčasne sú prezentované najlepšou farebnou charakteristikou, teda majú najnižší stupeň žltnutia v porovnaní s ostatnými komerčnými fotoiniciátormi. Po ožiarení (schéma 1) je formovaný benzoylový radikál (*IV*), ktorý iniciuje proces polymerizácie, ale aj 1-hydroxyalkylový radikál (*V*) sa čiastočne podieľa na procese iniciácie. Konkurenčnými reakciami iniciácie sú rekombinačné reakcie, ktoré poskytujú formovanie benzilu, benzoínu a pinakolu, zatiaľ čo disproportionáciou vzniká benzaldehyd a acetón²⁴.

Vodou riediteľná UV-vytvrdzovateľná polymérna vrstva môže obsahovať jeden alebo viac polymérov, ktoré majú hydrofilný charakter. Príkladmi vhodných vo vode rozpustných spojív sú bežný aj modifikovaný poly(vinylalkohol), poly(vinylpyrrolidón), poly(etylénoxid), kyselina polyakrylová, poly(akrylamid) a jeho kopolyméry, metylcelulóza, deriváty celulózy a želatína^{25–28}. Medzi vo vode dispergovateľné živice patria polyakryláty, polymetakryláty, polyuretány²⁹ a poly(vinylacetáty). Rôzne polymérne spojivá majú odlišnú schopnosť absorbovať vodu, ktorá závisí od ich štruktúry, hydrofilnosti funkčných skupín a molekulovej hmotnosti³⁰. Príklady komerčných vodorozpustných živíc, ktoré sa používajú aj ako

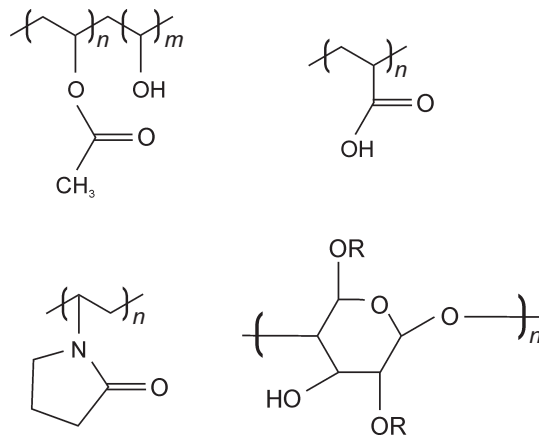
báza prijímacích vrstiev pre ink-jetovú tlač, sú uvedené na obr. 1.

4. Hydrofobizácia povrchových vrstiev médií pre ink-jetovú tlač

Nízka odolnosť ink-jetových výtlačkov voči vlhkosti je už dlhodobým problémom ich exteriérových aplikácií, preto sa hľadajú možnosti na jej zvýšenie^{31,32}. V súčasnosti sa znižovanie kvality ink-jetových výtlačkov atmosférickými vplyvmi eliminuje napríklad iónovou či neiónovou interakciou farby a substrátu, laminovaním, použitím UV-vytvrdzovateľných ink-jetových farieb a prostredníctvom rôznych transparentných náterov papiera založených na princípoch platných pre hydrofobizáciu hydrofilných vrstiev³³.

Rezistencia ink-jetových farieb s rozpustenými farbivami voči vode sa v praxi bežne dosahuje prídavkom kationovej zložky napríklad na báze silikátov^{34,35} do pórovitého polymérneho náteru, ktorý s aniónovou farbou vytvára nerozpustný komplex³⁶, alebo využitím mikroporózneho náteru³⁷ s kapilármi orientovanými kolmo na povrch náteru, umožňujúcimi kapilárny tok, ktoré sa účinkom vody obsiahnutej v ink-jetovej farbe po jej transporte kapilárou na papier uzavru. Stabilitu výtlačkov možno zvýšiť tiež použitím špeciálnej ink-jetovej farby, ktorá pracuje na princípe spontánnej dehydratácie zmesi farby po jej nanesení na substrát za vzniku komplexu tvoreného ink-jetovou farbou a polymérnou soľou na báze amónia a zirkónia³⁸. Pigmenty v pigmentových ink-jetových farbách sú fixované v obrovskom vnútornom priestore pórovitých náterov po odstránení disperzného média, teda vody, odparením³⁹.

Požadovanými vlastnosťami kontinuálnej prijímacej vrst-



Obr. 1. Komerčné vodorozpustné živice používané ako prijímacie vrstvy pre ink-jetovú tlač

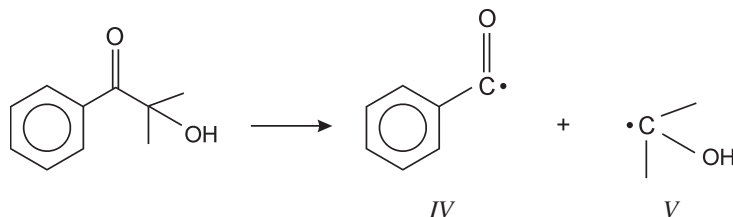


Schéma 1. Reakcia fenyl(1-hydroxyalkyl)ketónového iniciátora v roztoku po expozícii UV žiarením

vy ink-jetového média sú vysoká afinita k ink-jetovej farbe daná hydrofilitou vrstvy, dostatočná mechanická pevnosť náteru pre spracovanie ink-jetovou tlačou⁴⁰, bezfarebnosť a netoxickosť. Po spracovaní by mal optimálny náter vyhovovať nasledujúcim požiadavkám³⁷:

- rýchle schnutie atramentu,
- vysoká farebná optická hustota a brilantnosť zobrazenia,
- vysoká ostrosť tlačových bodov (vysoké rozlíšenie),
- mechanická rezistencia náteru,
- vysoká stálosť výtlačku (rezistencia voči vode, svetlu a UV žiareniu),
- dobrá charakteristika starnutia,
- univerzálnosť.

5. Stabilizácia ink-jetových výtlačkov UV žiarením

Princípom stabilizácie ink-jetových výtlačkov je hydrofobizácia vodorozpustnej ink-jetovej farby v nelepivej a mechanicky odolnej hydrofilnej prijímacej vrstve papiera počas prostredníctvom krátkodobej expozície UV-žiarením. Expozíciou sa ink-jetový výtlačok stáva odolný voči vlhkosti, čo umožňuje jeho exteriérové aplikácie.

Dizajn náterov ink-jetových médií požaduje detailný výber polymérnych spojív prijímacej vrstvy, pretože interakcia farba-médium je hlavnou hnacou silou molekulovej difúzie farby, ktorá je základným princípom ukotvenia atramentu tradičných kontinuálnych vrstiev náteru a substrátu^{30,41}.

Zmenu vlastností polymérneho filmu vytvoreného UV-

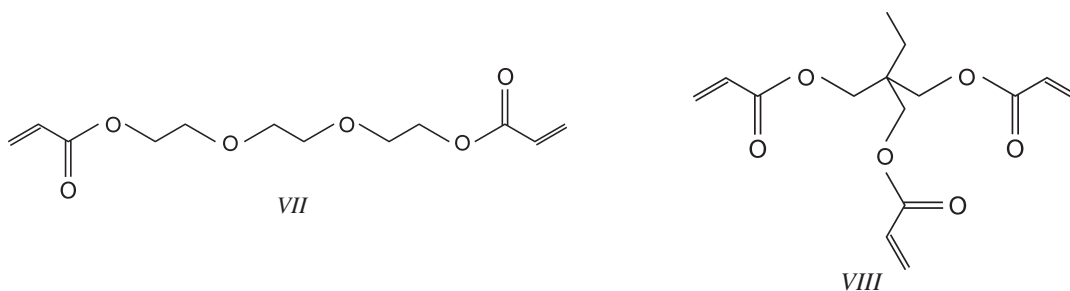
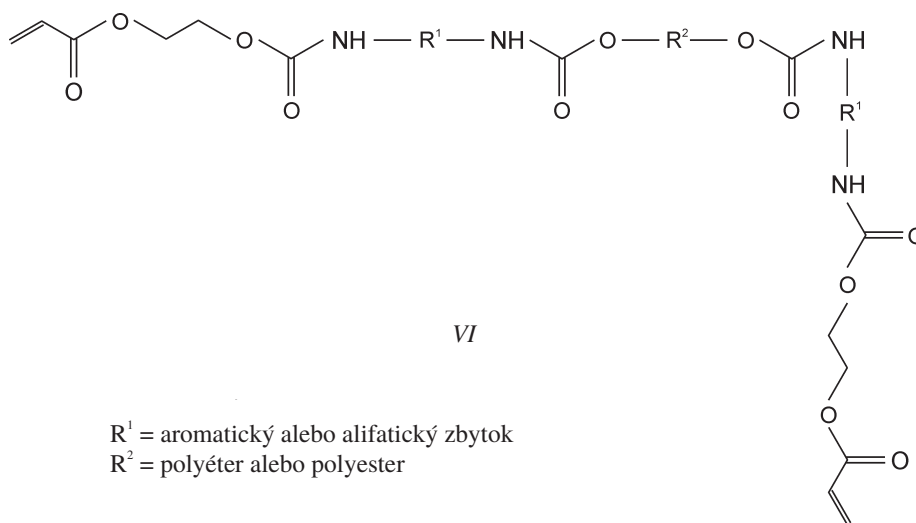
-vytvrdzovaním vodnej disperzie nanesej na papieri sledovali už rôzni autori, ale zatiaľ ešte nebola vyvinutá UV-vytvrdiviteľná hydrofilná vrstva, ktorá by spĺňala vlastnosti optimálnej prijímacej vrstvy pre ink-jetovú tlač.

Vodná disperzia na báze difunkčného uretán-akrylátového oligoméru (VI) (cit.^{4,42}) alebo systémy obsahujúce vodorozpustné viacfunkčné akryláty⁴³, napr. trietylenglykoldiakrylát (VII), trimetylolpropántriakrylát (VIII) za prítomnosti fenyl(1-hydroxyalkyl)ketónového iniciátora, by na základe rozsiahlej rešerše zo súčasného stavu problematiky mali vyhovovať podmienkam požadovaným.

Hlavná aplikácia tejto „zelenej technológie“ sa očakáva v polygrafickom a náterovom priemysle, vo všeobecnosti ako náter pre pórovité materiály, ako je papier, kde môže byť doba fázy sušenia markantne skrátená. Tiež umožňuje vytvárať nátery hrubé len niekoľko μm s expozíciou kratšou ako 1 sekunda, čo je dôležitou požiadavkou pri spracovávaní ink-jetových výtlačkov. Pri použití pre exteriérové aplikácie tieto nátery vyžadujú prídavok svetelných stabilizátorov, hlavne UV absorbérov a lapačov voľných radikálov HALS (hindered amine light stabilizers) (cit.^{31,44,45}), na zlepšenie odolnosti voči počasiu a zaručenie efektívnej ochrany organického substrátu voči slnečnému žiareniu.

6. Záver

Z environmentálneho hľadiska, hydrofilné vrstvy limitujú použitie toxických prchavých zlúčenín. Avšak ich nevýhodou vyplývajúcou z ich hydrofilnej povahy je vysoká citlivosť na



vodu. Riadenou hydrofobizáciou hydrofilných vrstiev je možné získať mechanické, chemické a fyzikálne vlastnosti porovnateľné s vlastnosťami rozpúšťadlových systémov.

Vodorozpustnosť ink-jetových farieb obmedzuje exteriérové použitie ink-jetových výtlačkov, pretože pôsobením vlhkosti výrazne klesá kvalita zobrazenia. Vyvinutím hydrofilnej UV-vytvrdzovateľnej prijímacej vrstvy papiera by bolo možné stabilizovať ink-jetové výtlačky voči vlhkosti fotopolymerezáciou prijímacej vrstvy, čo by mohlo predstavovať progresívnu metódu využiteľnú v praxi.

Ďakujeme grantu VEGA 1/9146/02 za podporu tejto práce.

LITERATÚRA

- Sartomer (Pennsylvania): *Appl. Bulletin: Hydrophilic vs. Hydrophobic Monomers*, 1997; <http://www.sartomer.com>, marec 2002.
- Yukiyasu K., Urban W. M.: *Prog. Org. Coat.* 35, 247 (1999).
- Visconti M., Cattaneo M.: *Prog. Org. Coat.* 40, 243 (2000).
- Masson F., Decker C., Jaworek T., Schwalm R.: *Prog. Org. Coat.* 39, 115 (2000).
- Sartomer (Pennsylvania): *Weather Resistant Oligomers*, 1997; <http://www.sartomer.com>, marec 2002.
- Roffey C. G.: *Photopolymerisation of Surface Coating*. Wiley, New York 1982.
- Nicholson J. W.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 1, 1 (1987).
- Van der Wel G. K., Adan O. C. G.: *Prog. Org. Coat.* 37, 1 (1999).
- Heine H. G., Rosenkranz H. J., Rudolph H.: *Angew. Chem., Internet. Ed. Engl.* 11, 974 (1972).
- Pryce A.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 59, 166 (1976).
- Berner G., Kirchmayer R., Rist G.: *J. Oil Colour Chem. Assoc.* 61, 105 (1978).
- Manfred M., Henne A., J: *Radiat. Curing* 10, 16 (1983).
- Hageman H. J.: *Progr. Org. Coat.* 13, 123 (1985).
- Yoshiyuki K., Kayuzuki M., Toshio S., Mitsuhiro M., Hiromi M. (Dainippon Toryo Kk.): US 5,013,769 (C08F122/22).
- Borzel P., Haring E. (BASF Farben & Fasern): DE 3304524 (B29D11/00).
- Murray K. P., Bishop T. E. (Desoto Inc.): WO 90 13579 (C08F18/02).
- Phan X. T.: *Radiat. Curing* 13, 11 (1986).
- Kirchmayer R., Berner G., Huesler R., Rist G.: *Farbe Lack* 88, 910 (1982).
- Segurola J., Allen S. N., Edge M., Mc Mahon A.: *Prog. Org. Coat.* 37, 23 (1999).
- Green W. A., Timms A. W., v knihe: *Radiation Curing in Polymer Science and Technology* (Fouassier J. P., Rabek J. F., ed.), zv. II, kap. 7. Elsevier, London 1993.
- Ciba Specialty Chemicals (Švajčiarsko): *Irgacure 2959 (Data Sheets)*, 2000; <http://www.cabasc.com>
- Ciba Specialty Chemicals (Švajčiarsko): *Darocur 1173 (Data Sheets)*, 1997; <http://www.cabasc.com>, marec 2002.
- Sartomer (Pennsylvania): *Product bulletin: Photoinitiators*, 1996; <http://www.sartomer.com>, marec 2002.
- Segurola J., Allen S. N., Edge M., Mc Mahon A., Wilson S.: *Polym. Degrad. Stab.* 64, 39 (1999).
- Kajiani K., Maruyama H., Shiraishi M. (Kuraray Co.): US 4,617,239 (B41M5/00J).
- Sato T., Fujiwara N., Jikihara A. (Kuraray Co.): US 5,710,211 (C08F8/12).
- Viola M. S., Bedell S. F. (Polaroid Corp.): US 4,547,405 (B41M5/00J4).
- Onishi H., Iida J., Owatari A. (Seiko Epson Corp.): US 5,662,997 (B41M5/00).
- Gensho T., Yamada T., Kinoshita H., Takahashi T. (Nikka Chemical Co.): EP 1068959 (B41M5/00).
- Yuan S., Sargent S., Rundus J., Jones N., Nguyen K.: *13th International Conference on Digital Printing Technologies, No Impact Printing: The Development of Receiving Coating for Inkjet Imaging Applications*, Seattle, November 2–7, 1997; Proceedings, str. 413. IS&T, Springfield 1997.
- Schirmann P., Dexter M.: *Handbook of Coating Additives*, str. 225. Marcel Decker, New York 1987.
- Valet A.: *Prog. Org. Coat.* 35, 223 (1999).
- Karovičová I., Jančovičová V., Čiernik R., Čeppan M.: *53. zjazd chemických spoločností, Banská Bystrica, 3.–6. september 2001*, zborník str. 90. FPV Univerzita Mateja Bella, Banská Bystrica 2001.
- Welsh W. A. Chapman D. M., v knihe: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, zv. A23: *Silica*, kap. 5. Wiley-VCH, Weinheim 1993; www.wiley-vch.de/vch/software/ullmann, marec 2002.
- Chapman D. M., Pryor J. N. (Grace W R & Co.): PCT WO 0002814 (C01B33/141).
- Gold M., Goetzen K., Niemöller A. (Sihl GmbH): US 5,853,540 (B41M5/00).
- Walchli C. P.: *Proceedings of 47th Annual Conference, Rochester, New York, May 15–20, 1994*, str. 253. IS&T, Springfield 1994.
- Bares S. J. (Hewlett Packard Co.): EP 0526025 (C09B69/00).
- Niemöller A., Becker A.: *13th International Conference on Digital Printing Technologies, No Impact Printing: Interactions of Ink Jet Inks with Ink Jet Coatings*, Seattle, Washington, November 2–7, 1997. Proceedings, str. 430. IS&T, Springfield 1997.
- Panák J., Dvonka V., Karpinský L., Kordoš P., Mikula M., Jakuciewicz S.: *Polygrafické minimum*, str. 223. Typoset, Bratislava 2000.
- Khoultschayev K., Graczyk T.: *J. Imaging Sci. Technol.* 45, 16 (2001).
- Sartomer (Pennsylvania): *Urethane Acrylate Oligomers*, 1997; <http://www.sartomer.com>, marec 2002.
- Hirose M., Zhou J., Kadowaki F.: *Colloids Surf., A* 153, 481 (1999).
- Berner G., Rembold M.: *Farbe Lack* 89, 840 (1983).
- Jurgetz A., Rothbaecher H., Bliefert C.: *Farbe Lack* 91, 921 (1985).

I. Lörinczová, V. Jančovičová, and M. Čeppan (*Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*): **Hydrophobization of Surface Polymer Layers by UV Radiation**

In this review, the progress recently made in hydrophobization of hydrophilic layers is outlined, with special emphasis on hydrophobization by photopolymerization and on modification of receiving layers of ink-jet media with the aim of improving water resistance of prints.