

ผลของสารคงเสถียรทางแสงและสารดูดกลืนรังสียูวีต่อความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ต



นายกิติโรจน์ รัตนเกษมสุข

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีทางภาพ ภาควิชาวิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0853-8

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**EFFECT OF LIGHT STABILIZER AND UV ABSORBER ON LIGHT FASTNESS  
OF INKJET INK**



**Mr. Kitirochna Rattanakasamsuk**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements**

**for the Degree of Master of Science in Imaging Technology**

**Department of Photographic Science and Printing Technology**

**Faculty of Science**

**Chulalongkorn University**

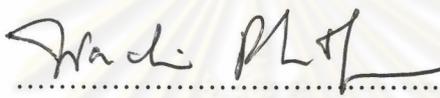
**Academic Year 2001**

**ISBN 974-03-0853-8**

Thesis Title            Effect of Light Stabilizer and UV Absorber on Llight Fastness  
   of Inkjet Ink  
By                            Mr. Kitirochna Rattanakasamsuk  
Field of Study            Imaging Technology  
Thesis Advisor          Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.  
Thesis Co-advisor      Hiromichi Noguchi, Ph.D.

---

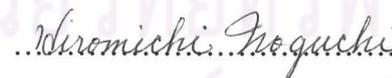
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

  
..... Dean of Faculty of Science  
(Associate Professor Wanchai Phothiphichitr, Ph.D.)

#### THESIS COMMITTEE

  
..... Chairman  
(Professor Pattarapan Prasassarakich, Ph.D.)

  
..... Thesis Advisor  
(Professor Suda Kiatkamjornwong, Ph.D.)

  
..... Thesis Co-advisor  
(Hiromichi Noguchi, Ph.D.)

  
..... Member  
(Associate Professor Pontawee Pungrassamee, M.S.)

  
..... Member  
(Pichayada Katemek, Ph.D.)

นายกิติโรจน์ รัตนเกษมสุข ผลของสารคงเสถียรทางแสงและสารดูดกลืนรังสียูวีต่อความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ต. (EFFECT OF LIGHT STABILIZER AND UV ABSORBER ON LIGHT FASTNESS OF INKJET INK) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. สุดา เกียรติกำจรวงศ์ อ. ที่ปรึกษา  
ร่วม : ดร. ฮิโรมิชิ โนะกุจิ; 101 หน้า. ISBN 974-03-0853-8

ปัญหาเรื่องการซีดจางของสิ่งพิมพ์อิงก์เจ็ตอันเนื่องมาจากแสง คือจุดด้อยที่สำคัญประการหนึ่ง ที่จำกัดการใช้งานสิ่งพิมพ์อิงก์เจ็ตภายนอกอาคาร สมบัติความทนแสงต่ำของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตนี้ สามารถปรับปรุงได้โดยการใช้สารคงเสถียรทางแสง วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาผลของสารคงเสถียรทางแสง ชนิดฮินเดอร์แอมีนและสารดูดกลืนรังสียูวีที่มีต่อความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ต สารคงเสถียรทางแสงเหล่านี้เคลือบอยู่บนผิวหน้าของชั้นรับหมึกเพื่อสร้างชั้นป้องกันการซีดจางของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ต ผลการวิจัยพบว่า การเคลือบสารดูดกลืนรังสียูวีบนวัสดุพิมพ์อิงก์เจ็ตสามารถเพิ่มความทนแสงให้กับหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตชนิดสีย้อมได้ ชนิดของสารดูดกลืนรังสียูวีไม่ส่งผลอย่างเด่นชัดต่อความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตชนิดสีย้อม แต่มีผลต่อสีของพื้นหลังของวัสดุพิมพ์อิงก์เจ็ต สารดูดกลืนรังสียูวีชนิดไฮดรอกซีเบนโซฟีโนนเป็นสาเหตุให้เกิดสีเหลืองของวัสดุเคลือบ ในขณะที่สารดูดกลืนรังสียูวีชนิดเบนโซโทไรแอโซล ไม่ทำให้เกิดปัญหานี้ นอกจากนี้ความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตแปรผันตรงกับปริมาณของสารดูดกลืนรังสียูวีที่อยู่ในชั้นเคลือบ ในกรณีของวัสดุพิมพ์ที่เคลือบด้วยสารคงเสถียรชนิดฮินเดอร์แอมีนและวัสดุพิมพ์ที่เคลือบสองชั้นซึ่งมีสารคงเสถียรทางแสงชนิดฮินเดอร์แอมีนและสารดูดกลืนรังสียูวีพบว่า วัสดุพิมพ์ที่เคลือบสารเหล่านี้ไม่ช่วยเพิ่มความทนแสงของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตดีขึ้น อย่างไรก็ตามวัสดุพิมพ์เหล่านี้สามารถป้องกันการเกิดการซีดจางอันเนื่องมาจากแก๊สไอโซน ของสีไซแอนและสีทิตานิกที่มีสีไซแอนเป็นองค์ประกอบได้ ในกรณีของหมึกพิมพ์อิงก์เจ็ตชนิดสารสี วัสดุพิมพ์ที่เคลือบ 2 ชั้นไม่สามารถเพิ่มความทนแสงของหมึกพิมพ์ชนิดนี้ได้ทั้งหมด มีเพียงสารสีที่มีความทนแสงต่ำที่วัสดุพิมพ์เคลือบ 2 ชั้นสามารถลดการเปลี่ยนสีได้อย่างเด่นชัด โดยเฉพาะเมื่อทำการเคลือบชั้นของสารดูดกลืนรังสียูวีบนหมึกพิมพ์ชนิดสารสีนี้

ภาควิชา วิทยาศาสตร์ทางภาพถ่ายและเทคโนโลยีทางการพิมพ์  
สาขาวิชา เทคโนโลยีทางภาพ  
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่ออนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษารวม.....

## 4272214123: MAJOR IMAGING TECHNOLOGY

KEY WORD: LIGHT FASTNESS / COLOR FADING / INKJET INK / IMAGE PERMANENCE

KITIROCHNA RATTANAKASAMSUK : EFFECT OF LIGHT STABILIZER AND UV ABSORBER ON LIGHT FASTNESS OF INKJET INK. THESIS ADVISOR : PROF. SUDA KIATKAMJORNWONG, PH.D. THESIS CO-ADVISOR : HIROMICHI NOGUCHI, PH.D. 101 PP. ISBN 974-03-0853-8

The problem of light induced fading in an inkjet print is an important weak point, which limits the use of the inkjet prints in outdoor application. The low light fastness property of the inkjet ink can be improved by using light stabilizers. This thesis investigated the effect of a hindered amine light stabilizer and UV absorbers on the light fastness of inkjet ink. These stabilizers were coated on the surface of ink-receiving layer to form a layer, which prevents the fading of the inkjet ink. The UV absorber coating on the inkjet substrate can improve the light fastness of dye-based inkjet ink. The type of UV absorber does not strongly affect the light fastness of the dye-based inkjet ink but it shows an effect on the background color of inkjet printing substrate. The hydroxybenzophenone containing UV absorber causes yellowing of the coated sheets while the benzotriazole containing UV absorber does not exhibit this problem. Moreover, the light fastness of dye-based inkjet is in a direct proportion to the amount of UV absorber in the coated layer. In case of HALS coated sheets and double-layered coated sheets (HALS and UV absorber), these coated sheets did not show the effective results to improve the light fastness of dye-based inkjet ink. However, the HALS and coated sheets can prevent the ozone induced fading of cyan and its secondary color. In case of the pigmented inkjet ink, the double-layered coated sheets cannot totally improve the light fastness of this kind of ink. However, the layer can somewhat decrease the color change of the low light fastness pigment, especially when the UV absorber layer was coated on the pigmented ink.

Department Imaging Science and Printing Technology

Field of study Imaging Technology

Academic year 2001

Student's signature

Advisor's signature

Co-advisor's signature

*Kitirochna Rattanakasamsuk*  
*Suda Kiatkamjornwong*  
*Hiromichi Noguchi*

## ACKNOWLEDGMENT

I would like to express my sincere appreciation to my advisor, Professor Dr. Suda Kiatkamjornwong for her kind instruction and tireless suggestion and review of the thesis; to my co-advisor, Dr. Hiromichi Noguchi for his kind supervision and invaluable guidance,

Thanks go to Mrs. Koromo Shirota and Mr. Dhamrongruchana Hoontrakul, for their suggestions through the experiments; To all the staff of laboratory in Textile Industry Division, Department of Industrial Promotion for their kind support of the experimental equipment and suggestion.

Deep gratitude is due to Chula-Canon Technical Research Cooperation for financial, equipment, materials and chemicals support, and providing technical assistance through the co-advisor.

I would like to thank the thesis committee for their comments and invaluable suggestions.

Thanks also especially go to my friends; Prasit Cunthasaksiri, Somporn Suksawad, Juleeporn Kunlayajitkoson, Supachai Theravithayangkura, Noparat Kaewon, Juntira Komatatitaya, Luksana Sapchookul, Ms. Saranya Pouvilai and all of those who have charitably participated suggestions and given me moral supports throughout the entire work.

Finally, I am very grateful to my family for their financial support, inspiration, understanding and endless concerns and love.

Kitirochana Rattanakasamsuk

## CONTENTS

	<b>PAGE</b>
ABSTRACT(IN THAI).....	iv
ABSTRACT(IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENT .....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES .....	xi
LIST OF FIGURES.....	xii
CHAPTER 1: INTRODUCTION .....	1
1.1 Scientific Rationale.....	1
1.2 Objective.....	2
1.3 Scope of the Research.....	2
1.4 Content of the Thesis .....	2
CHAPTER 2: THEORETICAL BACKGROUND AND LITERATURE	
REVIEW .....	4
2.1 Theoretical background .....	4
2.1.1 Principle of inkjet printing .....	4
2.1.1.1 Continuous inkjet printer .....	4
2.1.1.2 Drop-on-Demand or impulse inkjet printer .....	7
2.1.2 Physical properties of inkjet ink .....	9
2.1.2.1 Viscosity .....	9
2.1.2.2 Surface tension.....	9
2.1.2.3 Conductivity.....	10

## CONTENTS(continued)

	<b>PAGE</b>
2.1.2.4 pH.....	10
2.1.2.5 Particle size.....	10
2.1.3 Inkjet ink composition.....	11
2.1.3.1 Liquid medium.....	11
2.1.3.2 Colorants.....	12
2.1.3.3 Binder resin.....	13
2.1.3.4 Additives.....	13
2.1.4 Inkjet recording media.....	14
2.1.5 Photodegradation process.....	15
2.1.5.1 Photophysical process.....	15
2.1.5.2 Light stabilization.....	16
2.1.5.3 Light stabilizer.....	18
a) UV absorber.....	18
b) Hindered amine light stabilizer.....	20
2.2 Literature reviews.....	22
CHAPTER 3: EXPERIMENTAL.....	26
3.1 Materials and Chemicals.....	26
3.2 Apparatus.....	32
3.3 Procedure.....	34
3.3.1 Preparation of Poly(vinyl alcohol) solution (15%).....	34
3.3.2 Preparation of UV absorber (UVA <sub>b</sub> ) coated solution.....	34

## CONTENTS(continued)

	<b>PAGE</b>
3.3.3 Preparation of HALS coating solution.....	35
3.3.4 Preparation of pigmented inkjet inks .....	36
3.3.5 Effect of UV absorber type and concentration on light fastness of dye-based inkjet .....	38
3.3.6 Effect of HALS concentration on light fastness of dye-based inkjet ink.....	39
3.3.7 Double-layered coated film on light fastness of dye-based inkjet inks .....	40
3.3.8 Double-layered coated film on light fastness of pigmented inkjet ink.....	41
3.3.8.1 Testing of the highly lightfast pigment set .....	41
3.3.8.2 Testing of the lowly lightfast pigment set .....	42
CHAPTER 4: RESULTS AND DISCUSSIONS.....	44
4.1 Effect of UV absorber on light fastness of the dye-based inkjet ink .....	44
4.2 Dependence of light fastness of the dye-based inkjet ink on UV absorber concentration .....	52
4.3 Effect of hindered amine light stabilizer (HALS) on light fastness of dye-based inkjet ink .....	63
4.4 Effect of UV Absorber and HALS in a double-layer coat on light fastness of the dye-based inkjet ink.....	67

## CONTENTS(continued)

	<b>PAGE</b>
4.5 Effect of double-layered coated film on light fastness of pigmented inkjet ink.....	70
4.6 The problem of yellowing of coated sheet.....	77
4.7 Catalytic fading in inkjet.....	80
<b>CHAPTER 5 : CONCLUSION AND SUGGESTION</b>	
5.1 Conclusion .....	82
5.2 Suggestion.....	83
REFERENCES.....	84
APPENDICES.....	89
VITA .....	93

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
2-1 Water-based inkjet ink composition.....	11
3-1 Surfactant dispersion pigment.....	29
3-2 Formulation of standard UV absorber coating solution.....	35
3-3 The parameters investigated in a UV Absorber coating solution.....	35
3-4 Formulation of HALS coating solution.....	36
3-5 Formulation of pigmented inkjet ink.....	37
3-6 Pigments used in the inkjet inks.....	38
3-7 Exposure condition of HALS coating solution .....	40
3-8 Specimens for testing with pigmented inkjet ink.....	43
4-1 Comparison of fading rate of color .....	50
4-2 $\Delta E$ of dye-based inkjet ink after 100 hour exposure .....	67
4-3 $\Delta E$ of the dye-based inkjet inks on the double-layered coated sheets after 100-hour exposure of weatherometer (Xenon arc lamp) .....	74
4-4 $\Delta E$ of pigmented inkjet inks printed on the coated sheets after 200-hour exposure .....	75
4-5 $\Delta E$ of P-Lo ink set printed on the double-layered coated sheets after 200-hour exposure.. .....	80
4-6 Comparison of $\Delta E$ of pigmented inkjet ink on various substrates .....	82

## LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
2-1 Inkjet technology map.....	5
2-2 Binary deflection continuous inkjet system .....	6
2-3 Hertz technology inkjet system.....	6
2-4 Piezoelectric inkjet design .....	7
2-5 Thermal inkjet process.....	8
2-6 Jablonski diagram .....	15
2-7 Schematic diagram of photo-oxidative degradation and ways of protecting.....	16
2-8 The chemical structure of most important UV absorber groups.....	18
2-9 Absorption spectra of different UV absorber groups.....	20
2-10 General structure of sterically hindered amine based on 2,2,6,6-tetramethylpiperidine .....	20
2-11 Effect of substitution in the alpha position to the nitroxyl group on the stability of nitroxyl radicals.....	21
3-1 Chemical structures of dye used in inkjet ink .....	27
3-2 Chemical structures of UV absorbers and HALS .....	28
3-3 Chemical structures of pigment.....	30
4-1 $\Delta E$ of dye-based inkjet ink printed on different substrates .....	45
4-2 Color patches of dyebased inkjet ink on different substrates.....	46
4-3 Photodecomposition of an azo dye.....	48
4-4 Photodegradation of magenta dye .....	49
4-5 Example of the photodecomposed products of di-azo black dye.....	49

**LIST OF FIGURES(continued)**

<b>FIGURE</b>	<b>PAGE</b>
4-6 Example of the photodecomposed products of tri-azo black dye .....	50
4-7 Transmission spectrum of UV absorber coated layer .....	52
4-8 $\Delta E$ s of color patches printed on different substrates after 100-hour exposure in the Xenon weather-o-meter .....	53
4-9 Dependence of $\Delta E$ on the concentration of BTZ type UV absorber after 100-hour exposure in the Xenon weather-o-meter.....	54
4-10 Color patches of dye-based inkjet ink on BTZ coated sheets after 100-hour exposure .....	55
4-11 Dependence of $\Delta E$ on the concentration of BP typed UV absorber after 100 hour exposure in the Xenon weather-o-meter .....	56
4-12 Color patches of dye-based inkjet ink on BTZ coated sheets after 100-hour exposure .....	57
4-13 Yellowing of the coated layer .....	60
4-14 Reflection spectrum of cyan (C) and non printed area (N) of the printed substrate after 100-hour exposure .....	61
4-15 Dependence of $\Delta E$ measured in relatively white point mode on the concentration of BTZ typed UV absorber after 100 hour exposure.....	61
4-16 Dependence of $\Delta E$ measured in relatively white point mode on the concentration of BP1 and BP2 typed UV absorber after 100-hour exposure ....	63
4-17 Dependence of fading rate on the UV absorber concentration .....	65
4-18 Modified Denisov cycle .....	69

## LIST OF FIGURES(continued)

FIGURE	PAGE
4-19 $\Delta E$ s of color patches printed on HALS coated sheets after 120-minute ozone exposure.....	70
4-20 Ozone induced fading of color patches on different substrates .....	71
4-21 Schematic diagram of a laminated inkjet prints .....	72
4-22 Comparison of the $\Delta E$ s of colors on the laminated sheet and non-laminated sheet.....	73
4-23 $\Delta E$ s of the color patches printed on double-layered coated sheets after 120-min ozone exposure .....	74
4-24 $\Delta E$ of magenta printed on the double-layered coated sheet .....	77
4-25 The model of pigment particle after exposure .....	78
4-26 Reflection spectra of the paper background.....	84
4-27 Break down reaction of hydroxybenzophenone.....	85
4-28 Formation of exciplex .....	86
4-29 Chemical structures of N contained.....	86
4-27 Mechanism of catalytic fading .....	87