



Funkcionalne lastnosti temperaturnega indikatorja z ireverzibilno termokromno tiskarsko barvo

Functional properties of the temperature indicator with irreversible thermochrome printing ink

►► Eva POGORELC¹, Katarina JENKO¹, Marta KLANJŠEK GUNDE^{2,1}

IZVLEČEK

V številnih tehnoloških procesih je pomemben nadzor temperature, saj se z njim zagotavlja ustrezno segrevanje izdelkov ali pa nadzoruje morebitno pregrevanje aparatov v delovanju, kar lahko kaže na okvaro. Večina znanih načinov nadzora temperature temelji na elektronskih pripravah ali na posebnih pripomočkih, ki pa so neuporabni na nedostopnih in prevročih mestih ter v zaprtih sistemih. V ta namen so bile pripravljene tiskarske barve, ki se ob segretju nad določeno temperaturo nepovratno obarvajo. S tiskom na samolepilno podlago nastane fleksibilen in enostaven temperaturni indikator. Take tiskarske barve zahtevajo skrbno analizo funkcionalnih lastnosti, kar je predstavljeno v tem članku. Obravnavana je analiza funkcionalnih lastnosti ireverzibilnega temperaturnega indikatorja s temperaturo obarvanja 68 °C na dveh samolepilnih podlagah, papirni in polipropilenski. Temperaturni indikatorji so pripravljani s sitotiskom. Obarvanje je bilo merjeno v odvisnosti od temperature pri različnih načinih segrevanja ter v odvisnosti od časa pri stalni temperaturi segrevanja. Izmerjena je bila tudi stabilnost obarvanja, ko je indikator hranjen v temnem in suhem prostoru ter ko je izpostavljen zunanji svetlobi. Rezultati dajejo pomembne informacije o funkcionalnih lastnostih analiziranega indikatorja in kažejo, da je ustrezen za aplikacije v številnih tehnoloških procesih. Za razumevanje odvisnosti opazovanih lastnosti od zunanjih dejavnikov bo treba opraviti še veliko raziskav.

Ključne besede: indikatorji kritične temperature, temperaturni indikatorji, barvna sprememba, barvna stabilnost.

ABSTRACT

Temperature control is important in many technological processes, as it ensures adequate heating of products or controls possible overheating of equipment during operation, which may indicate a malfunction. Most known methods of temperature control are based on electronic devices or on special devices that are inflexible and relatively useless. This is especially important in closed systems, places that are too hot or moving places, where most methods do not work. For such purposes, inks were developed, which irreversibly change their colour when heated above a certain temperature. Such inks are printed on a self-adhesive base to prepare a flexible and simple temperature indicator that shows when critical temperature was reached. The development of inks requires a careful analysis of their functional properties. In this article, the functional properties of an irreversible temperature indicator with a colouration temperature of 68 °C, which were screen-printed on two self-adhesive substrates, paper and polypropylene, are studied. The colouration was measured as a function of temperature with different heating methods, and as a function of time at a constant heating temperature. The colouration stability was measured in a dark and dry room and when the indicator was exposed to strong outside light. The results indicate the functional properties of the studied indicator and show that it is suitable for applications in many technological processes. To understand the dependence of the observed properties on external factors, a lot of research is still required.

Keywords: critical temperature indicator, temperature indicators, colour change, colouration stability.

1 Uvod

Inovativne tiskarske barve, ki se nepovratno obarvajo, ko se segrejejo čez temperaturo obarvanja (T_c), vsebujejo aktivni material (funkcionalni pigment) in vezivni sistem. Z njimi se natisne temperaturne indikatorje, ki so pred segrevanjem praviloma beli in se nepovratno oz. stalno obarvajo, ko se segrejejo nad T_c .

Aktivni material, to je pigment naših tiskarskih barv, je v skladu z osnovnim principom reverzibilnega termokromizma, kjer nastopajo levko barvilo, razvijalec in topilo [1-9]. Glavna značilnost takih termokromnih sistemov je bolj ali manj široka barvna histereza, saj razbarvanje poteka pri višji temperaturi, obarvanje pa pri nižji [10]. Temperaturna razlika med obema procesoma je lahko majhna (nekaj °C) ali pa je zelo velika (todi več 10 °C). Izvedbe z zelo široko barvno histerezo imenujemo tudi semiireverzibilne [11].

Ireverzibilne tiskarske barve za obarvanje bistveno nad sobno temperaturo so namenjene za optični nadzor segrevanja predmetov. Razvili smo jih za obarvanje v nizkem (60–90 °C), srednjem (100–150 °C) in visokem temperaturnem območju (160–180 °C) [12, 13].

Njihova glavna uporaba je nadzor kakovosti segrevanja predmetov v tehnoloških procesih ali pa nadzor pregrevanja aparatov, ki se ne bi smele segrevati, saj to vodi do napak. V vseh primerih je sprememba obarvanja zelo velika in vidna s prostimi očmi ter se lahko razmeroma enostavno vključi v samodejni nadzor prek videokamere. Barvo nanese s sitotiskom na samolepilne materiale, zato so tiskani temperaturni indikatorji tanki in upogljivi. Dosežena debelina sloja tiskarske barve na odtisu je bila okoli 30 mikrometrov.

Videz indikatorja v odvisnosti od temperature merimo na dva načina – po segrevanju na stalni temperaturi in med segrevanjem pri enakomerno naraščajoči temperaturi. Ti podatki niso dovolj za dobro aplikacijo, saj se hitro postavi veliko zanimivih vprašanj. Ali pride do obarvanja tudi, če je indikator dlje časa na temperaturi pod T_c , vendar razmeroma blizu te temperature? Kako je s svetlobno in časovno stabilnostjo obarvanja? Kako dolg je čas uporabe? Kako na te lastnosti vpliva tiskovna podlaga? Odgovori na ta vprašanja niso samoumevni in zahtevajo temeljito raziskavo, ki je prikazana v tem članku. Kot primer smo vzeli IrreBlack+68, ireverzibilno tiskarsko barvo, ki se obarva v črno pri 68 °C.

¹ Mysteria Colorum – MyCol, d. o. o., Hajdrihova 19, Ljubljana, ² Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, Ljubljana



2 Eksperimentalni del

Izbrana ireverzibilna termokromna tiskarska barva vsebuje aktivni material – barvilo, razvijalec in topilo – ter vezivni sistem na vodni osnovi z dodatki za uravnavanje reoloških lastnosti. Vse sestavine so organskega izvora [9]. Suha snov uporabljene tiskarske barve je 30 %.

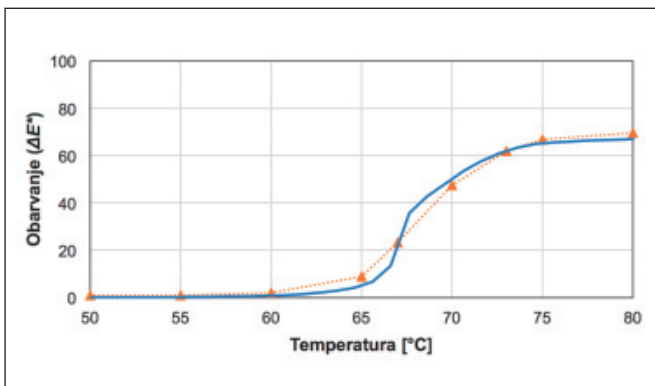
Temperaturne indikatorje smo natisnili z metodo sitotiska v obliki kvadratkov velikosti 1x1 cm. Za sitotisk smo uporabili sita z mrežico gostote 61–64 in dve samolepilni tiskovni podlagi – papir (Muflon MP CHROM 80 F KR80) in polipropilensko (PP) folijo (Muflon MP PP 59 WHITE P KR125). Tako smo dobili praktično identične vzorce za najrazličnejša merjenja.

Obarvanje v odvisnosti od temperature segrevanja smo merili na dva načina, statično in dinamično. Pri statičnem načinu smo vzorec za 15 min vstavili v predhodno segreto laboratorijsko pečico SP-4S (Kambič, Slovenija). Po končanem segrevanju smo vzorec ohladili na sobno temperaturo in izmerili doseženo obarvanje pri izbrani temperaturi s spektrometrom Eye-One (X-Rite, Švica) skupaj z računalniškim programom PatchTool (BabelColor, Kanada). Pri dinamičnem načinu smo vzorec segrevali na grelni plošči HGP-01 (Kambič, Slovenija) s stalno hitrostjo 2 °C/min. Obarvanje v odvisnosti od temperature smo merili med segrevanjem s spektrometrom na optična vlakna (Ocean Optics, A Halma Company, ZDA). Uporabili smo program OceanView (OceanOptics, A Halma Company, ZDA).

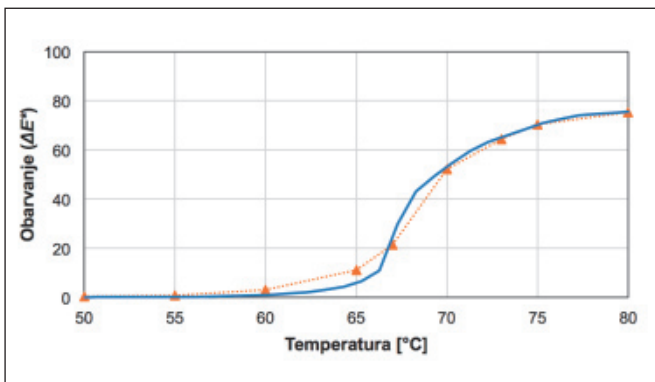
Pri obeh načinih merjenja smo za določitev barv uporabili standardizirano svetlobo D50 in 2 ° standardiziranega opazovalca (zorni kot 2 °). Meritve barvnih razlik (ΔE^*) smo izračunali v tridimenzionalnem barvnem prostoru CIELAB, ki se uporablja za merjenje barv površin različnih objektov. Za izračun smo uporabili enačbo:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (1)$$

pri kateri je ΔE^* barvna razlika, ΔL^* razlika v svetlosti, Δa^* razlika na rdeče-zeleni osi, Δb^* pa razlika na rumeno-modri osi izbranega barvnega sistema. V vseh primerih gre za razliko med stanjem pri izbrani temperaturi in stanjem pred segrevanjem.



Slika 1: Obarvanje (ΔE^*) vzorca na papirju v odvisnosti od temperature segrevanja pri statičnem (oranžno) in dinamičnem načinu (modro). / Figure 1: The colouration (ΔE^*) of the sample as a function of temperature on the paper obtained by static (orange) and dynamic (blue) heating.



Slika 2: Obarvanje (ΔE^*) vzorca na PP-foliji v odvisnosti od temperature segrevanja pri statičnem (oranžno) in dinamičnem načinu (modro). / Figure 2: The colouration (ΔE^*) of the sample as a function of temperature on the PP foil obtained by static (orange) and dynamic (blue) heating.

Za analizo svetlobne stabilnosti smo uporabili komoro Suntest CPS+ (Atlas Material Testing Solutions, Nemčija), s ksenonsko svetilko s filtrom za zunanjo svetlobo (Filter sevanja B) in uporabili nastavitve za svetlobni tok 500 W/m², ki daje v 1 uri dozo 1800 kJ/m². To je svetloba, ki jo dobimo od sevanja sonca opoldne na vodoravni površini na naši geografski širini na morski gladini (0 m) pri jasnem vremenu. Gre torej za največje možno sevanje v naših krajih. Obsevali smo obarvane in neobarvane indikatorje. Na prvih smo merili odvisnost obarvanja od prejete doze obsevanja, na drugih pa smo najprej izmerili učinek rumenjenja, ki nastaja zaradi obsevanja, nato pa smo te vzorce segreli do maksimalnega obarvanja in izmerili njegovo odvisnost od doze obsevanja.

Stacionarno obarvanje pomeni obarvanje indikatorja, ki je dlje časa na stalni temperaturi. Rezultat opisuje funkcionalne lastnosti (obarvanje) indikatorja za proces staranja pri povišani temperaturi, ki je pod T_c. Meritve smo izvajali v laboratorijski pečici SP-4S (Kambič, Slovenija) pri temperaturah od 60 °C do 72 °C za različne čase. Obarvanje vzorcev v odvisnosti od časa segrevanja pri izbrani temperaturi smo merili pri sobni temperaturi s spektrometrom Eye-One (X-Rite, Švica).

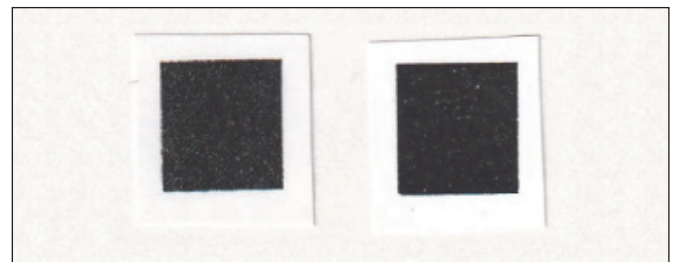
Pomemben podatek je tudi, kako se s časom spreminja obarvanje indikatorja, ki ga hranimo v suhem in temnem prostoru. V ta namen smo polno obarvane indikatorje hranili v neprosojni kuverti v pisarniškem predalu in v rednih časovnih intervalih izmerili obarvanje. Tako dobimo graf, ki kaže časovno stabilnost obarvanja. Zanimiv je tudi podatek, kakšno obarvanje doseže indikator, ki ga v nesegretem stanju hranimo dlje časa v suhem in temnem prostoru, saj tako dobimo rok uporabe.

3 Rezultati z razpravo

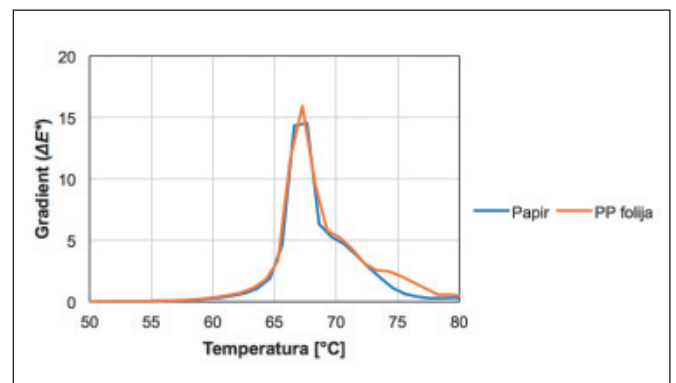
Obarvanje v odvisnosti od temperature pri statičnem in dinamičnem načinu segrevanja na papirju je prikazano na Sliki 1 in na PP-foliji na Sliki 2. Polno obarvana vzorca na papirju in PP-foliji sta prikazana na Sliki 3.

Obarvanje v odvisnosti od temperature ni odvisno od načina segrevanja. Maksimalna (končna) obarvanost je nekoliko višja na PP-foliji kot na papirju, in sicer ima vrednost ΔE^* na papirju 70 in na PP-foliji 75. Da se v nadaljevanju izognemo tem razlikam, ki so vezane na tiskovno podlago, barvno spremembo podajamo kot odstotek maksimalnega obarvanja.

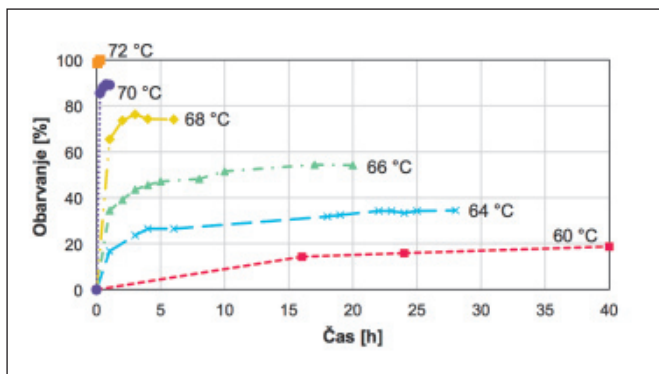
Pri dinamičnem načinu določimo največji gradient obarvanja, ki določa T_c. Gradient obarvanja na papirju in PP-foliji je prikazan na Sliki 4.



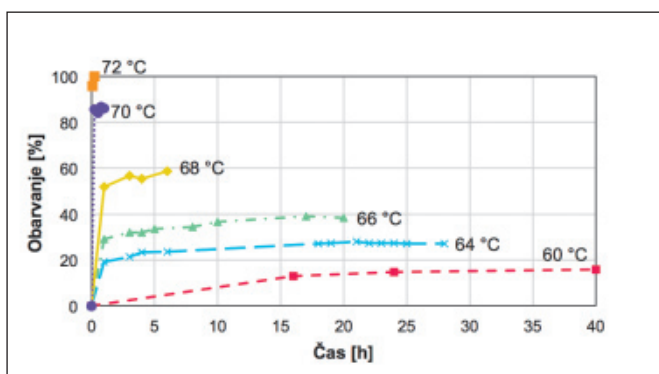
Slika 3: Polno obarvana vzorca na papirju (levo) in PP-foliji (desno). / Image 3: Full colouration of the sample on paper (left) and PP foil (right).



Slika 4: Gradient obarvanja temperaturnega indikatorja na papirju (modro) in PP-foliji (oranžno). / Figure 4: Gradient of the colouration of the temperature indicator on paper (blue) and PP foil (orange).



Slika 5: Časovna odvisnost obarvanja indikatorja na papirju pri segrevanju na stalni temperaturi (označeno na grafu). / Figure 5: Time dependency of the colouration of the indicator on paper obtained by heating at a constant temperature (labelled on the graph).



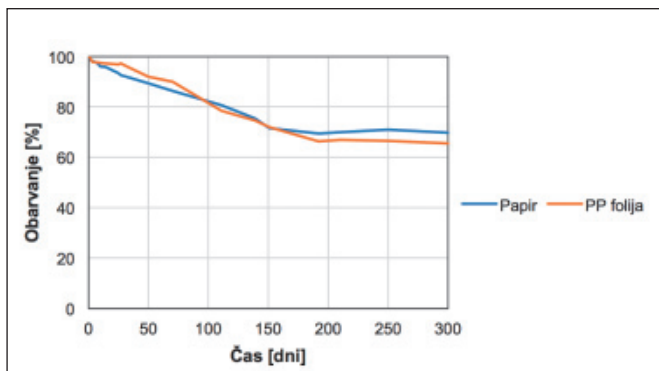
Slika 6: Časovna odvisnost obarvanja indikatorja na PP-foliji pri segrevanju na stalni temperaturi (označeno na grafu). / Figure 6: Time dependency of the colouration of the indicator on PP foil obtained by heating at a constant temperature (labelled on the graph).

Največji gradient obarvanja v odvisnosti od temperature je na papirju pri 67,6 °C in na PP-foliji pri 67,3 °C. Razlika v meritvi za obe podlagi je v okviru eksperimentalne napake. Vrednost 68 °C, ki je malo nad temperaturo največjega gradienta, smo vzeli za T_c.

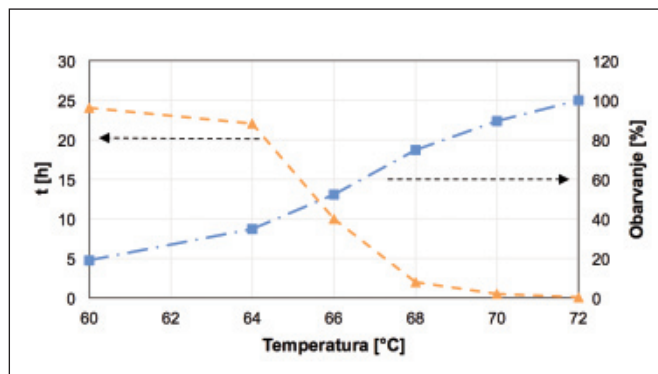
Kadar indikator segrevamo na stalni temperaturi, ki je pod T_c, lahko pride do delnega obarvanja, kar imenujemo stacionarno obarvanje. Ko je tako obarvanje doseženo, se več ne povečuje, pa čeprav je vzorec še naprej na tej temperaturi.

Časovna odvisnost obarvanja indikatorjev pri stalni temperaturi na papirju je prikazana na Sliki 5 in na PP-foliji na Sliki 6. Stacionarno obarvanje ter čas, ki je zanj potreben, v odvisnosti od temperature za indikatorje na papirju prikazuje Slika 7, na PP-foliji pa Slika 8.

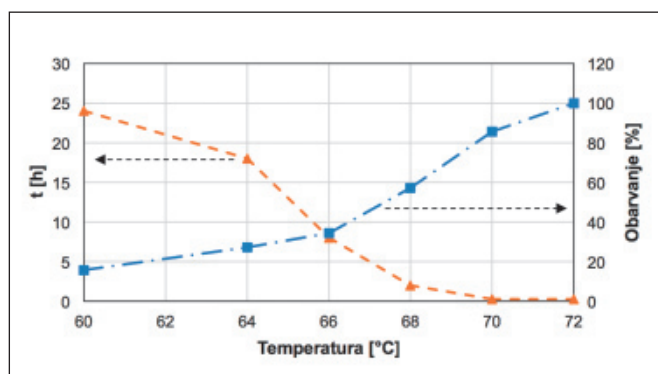
Višja, kot je temperatura, krajši čas je potreben za stacionarno obarvanje – to pa je večje. Dejanska vrednost stacionarnega obarvanja je nekoliko odvisna tudi od tiskovne podlage. Pri 60 °C tako na papirju kot PP-foliji indikatorji dosežejo 20 % maksimalne obarvanosti po 40 urah segrevanja. Po 20 urah na 64 °C se indikatorji na papirju obarvajo na slabih 40 % in na PP-foliji na 25 % maksimalne



Slika 9: Časovna stabilnost obarvanja indikatorjev na papirju (modro) in PP-foliji (oranžno). / Image 9: Time stability of the colouration of the indicators on paper (blue) and PP foil (orange).



Slika 7: Stacionarno obarvanje (modro) ter čas, v katerem se ga doseže (oranžno) v odvisnosti od temperature za indikator na papirju. / Figure 7: Stationary colouration (blue) and time needed to achieve it (orange) as a function of temperature for the indicator on paper.

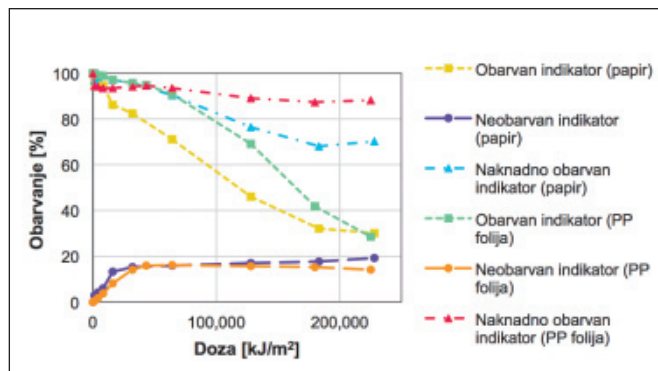


Slika 8: Stacionarno obarvanje (modro) ter čas, v katerem se ga doseže (oranžno) v odvisnosti od temperature za indikator na PP foliji. / Figure 8: Stationary colouration (blue) and time needed to achieve it (orange) as a function of temperature for the indicator on PP foil.

obarvanosti. Pri 66 °C se stacionarno stanje doseže že pri manj kot 10 urah – na papirju je to 50 % in na PP-foliji slabih 40 % maksimalnega obarvanja. Pri 68 °C (T_c) se stacionarno obarvanje vzpostavi po 2 urah in predstavlja več kot 75 % maksimalnega obarvanja na papirju in 60 % na PP-foliji. Pri 70 °C se že po nekaj minutah indikatorji na obeh podlagah obarvajo na skoraj 90 % maksimalnega obarvanja, pri 72 °C pa maksimalno obarvanje dosežejo takoj pri segretju na obeh podlagah.

Časovna stabilnost polno obarvanega indikatorja, ki ga hranimo v suhem in temnem prostoru, je prikazana na Sliki 9. Obarvanje vzorcev v odvisnosti od osvetljevanja (svetlobna stabilnost) obarvanega, neo-barvanega in naknadno obarvanega vzorca na papirju in PP-foliji je prikazano na Sliki 10. Slika 11 prikazuje posnetek nekaterih vzorcev, ki so bili uporabljeni za meritve, prikazane na Sliki 10.

Pri indikatorjih, hranjenih v suhem in temnem prostoru, se po prvih 150 dneh od segrevanja obarvanje zmanjša na 70 % začetne vrednosti, nato pa ne pada več. Rezultati na obeh podlagah se ne razlikujejo bistveno (Slika 9).



Slika 10: Svetlobna stabilnost obarvanja indikatorjev na papirju in PP-foliji (glej legendo). / Image 10: Light stability of the colouration of the indicators on paper and PP foil (see the legend).



Doza [kJ/m ²]	0	1000	2000	4000	8000	16000	32000	64000	128000	183000	228000
Obarvan indikator											
Neobarvan indikator											
Naknadno obarvan indikator	X										

Slika 11: Posnetek indikatorjev, uporabljenih pri merjenju svetlobne stabilnosti, na papirju. / Figure 11: The indicators used in measurements of light stability, on paper.

Ko neobarvane indikatorje na obeh podlagah izpostavimo svetlobi, ti začnejo rumeneti, proces pa se ustavi po prejeti dozi 16 000 kJ/m² oziroma 8 ur maksimalnega obsevanja, ti začnejo rumeneti. Osvetljevanje obarvanih indikatorjev povzroča postopno razbarvanje indikatorjev na obeh podlagah. Pri dozah, manjših od 200 000 kJ/m², oziroma 110 urah maksimalnega obsevanja so nekoliko obstojnejši indikatorji na PP-foliji, vendar pa je pri nadaljnjem obsevanju ta razlika zanemarljiva. Po prejeti dozi 220 000 kJ/m² oziroma 120 urah maksimalnega obsevanja na obeh podlagah ostane le še okoli 30 % začetne obarvanosti indikatorjev. Po vsakokratnem osvetljevanju smo do polnega obarvanja segreli še obsevane neobarvane indikatorje. Tudi po 120 h obsevanja taki indikatorji dosežejo visoko obarvanost – okoli 70 % polne vrednosti na papirju in skoraj 90 % na PP-foliji.

4 Zaključek

Meritev obarvanja (ΔE^*) pri dinamičnem načinu segrevanja določa gradient obarvanja. Temperatura, kjer je ta gradient največji, določa temperaturo obarvanja, T_c, ki je osnovna lastnost tiskanega temperaturnega indikatorja. Način segrevanja ne vpliva na temperaturno odvisnost obarvanja. Gradient obarvanja je na obeh tiskovnih podlagah praktično enak v okviru eksperimentalne napake. To potrjuje, da podlaga ne vpliva na T_c, torej je to dobro določena osnovna značilnost indikatorja. Vendar pa ima podlaga vpliv na velikost maksimalnega obarvanja, ki je na PP-foliji za 7 % višji kot na papirju. To je najverjetneje posledica vpjanja tiskarske barve z aktivnim materialom, ki povzroča obarvanje, med vlakna papirja.

Merili smo tudi stacionarno obarvanje, ki ga dosežemo pri segrevanju na stalni temperaturi za daljši čas. Na obeh podlagah se pri nižji temperaturi stacionarno obarvanje nižja, čas zanj pa podaljšuje. Pri vsakem segrevanju prejmejo aktivne komponente nekaj termične energije, kar lahko privede do lokalnih reakcij tvorbe barvnih kompleksov, vendar pa njihovo število hitro pojema, ko se temperatura nižja. Učinek je večji na papirju in manjši na PP-foliji, kar je morda moč pripisati drugačni porazdelitvi aktivne snovi po površini in s tem drugačni aktivaciji barvnih kompleksov. Podrobnejši mehanizem tega učinka ni poznan.

Pomembni lastnosti temperaturnega indikatorja sta tudi časovna in svetlobna obstojnost. Pri vzorcih, hranjenih v temnem in suhem prostoru, obarvanost s časom linearno pada, dokler ne doseže 70 % začetne vrednosti. V nadaljevanju pa vzorci niso več bledeli – iz do zdaj neznanega razloga. Med procesom staranja torej razpade samo določen del barvnih kompleksov, drugi pa ostanejo in so dolgotrajno stabilni. Po dolgem času hranjenja v suhem in temnem prostoru (1 leto) smo segreli še neobarvane indikatorje in opazili, da dosežejo enake vrednosti ΔE^* kot takrat, ko so bili sveže pripravljene. To kaže, da so organske komponente aktivne snovi v neskompleksiranem stanju časovno stabilne in sposobne tvorjenja barvnih kompleksov v enaki meri kot takoj po pripravi temperaturnega indikatorja.

Če vzorce tiskanega temperaturnega indikatorja obsevamo z maksimalno svetlobo, ki jo dobimo od sonca v naših krajih, obarvanje postopoma bledi. Na papirju je ta pojav najočitnejši do prejete doze sevanja 200 000 kJ/m² (110 ur maksimalnega obsevanja), potem pa je delež ohranjene obarvanosti na obeh podlagah enak. Na to razliko verjetno vpliva vpjanje tiskarske barve v podlago. Ko maksimalnemu sevanju izpostavimo neobarvane vzorce na obeh podlagah, ti porumenijo že po prejeti dozi 4000 kJ/m² (8 ur maksimalnega obsevanja), pri daljši izpostavljenosti pa se rumenenje ne poveča. Ko tako obsevane vzorce segrejejo, dosežejo na obeh podlagah nad 70 % končne obarvanosti. Iz primerjave rezultatov vidimo, da prejeta doza sevanja 225 000 kJ/m² (več kot 125 ur maksimalnega obsevanja) ne povzroča izra-

zito manjše sposobnosti formiranja barvnih kompleksov, pač pa razpad pomembne količine barvnih kompleksov. To dokazuje, da imajo barvni kompleksi barvilo – razvijalec relativno slabo svetlobno stabilnost, posamezne neskompleksirane komponente pa so zelo stabilne.

Pri raziskavi smo pokazali, da je določitev T_c neodvisna od tiskovne podlage, nekatere druge lastnosti pa so od nje nekoliko odvisne. Za razumevanje vseh mehanizmov je treba preučiti interakcije med molekulami aktivnih komponent in podlag pri različnih pogojih. Do zdaj pridobljeno znanje nam koristi pri nadaljnjem razvoju temperaturnih indikatorjev za druga temperaturna območja. Pokazali smo, da so njihove funkcionalne lastnosti zadovoljivo stabilne na svetlobo, čas in stalno povišano temperaturo.

Zahvala: Delo je bilo narejeno v podjetju MyCol, d. o. o., in delno sofinancirano s sredstvi EU-projekta [12], deloma pa z lastnimi sredstvi podjetja.

5 Literatura

- [1] ATIKEN, D., BURKINSHAW, S., M., GRIFFITHS, J., in TOWNS, A., D. Textile applications of thermochromic systems. Rev. Prog. Coloration, 1996, vol. 26, str. 1–8.
- [2] BURKINSHAW, S., M., GRIFFITHS, J., in TOWNS, A. D. Reversibly thermochromic systems based on pH-sensitive spirolactone-derived functional dyes. J. Mater. Chem., 1998, vol. 8, str. 2677–2683.
- [3] WHITE, M., A. in LEBLANC, M. Thermochromism in Commercial Products. J. Chem. Educ., 1999, vol. 76, št. 9, str. 1201–1205.
- [4] MACLAREN, D., C. in WHITE M., A. Dye-developer interactions in the crystal violet lactone–lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. J. Mater. Chem., 2003, vol. 13, str. 1695–1700.
- [5] MACLAREN, D., C. in WHITE M., A. Competition between dye-developer and solvent-developer interactions in a reversible thermochromic system. J. Mater. Chem., 2003, vol. 13, str. 1701–1704.
- [6] HAJZERI, M., BAŠNEC, K., BELE, M., in KLANJŠEK GUNDE, M. Influence of developer on structural, optical and thermal properties of a benzofluoran-based thermochromic composite. Dyes Pigments, 2014, vol. 113, str. 754–762.
- [7] PANÁK, O., DRŽKOVÁ, M., KAPLANOVÁ, M., NOVAK, U., in KLANJŠEK GUNDE, M. The relation between colour and structural changes in thermochromic systems comprising crystal violet lactone, bisphenol A, and tetradecanol. Dyes Pigments, 2017, vol. 136, str. 382–389.
- [8] BAŠNEC, K., SLEMENIK PERŠE, L., ŠUMIGA, Bo., HUSKIĆ, M., MEDEN, A., HLADNIK, A., BOH PODGORNÍK, B., in KLANJŠEK GUNDE, M. Relation between colour- and phase changes of a leuco dye based thermochromic composite. Sci. Rep., 2018, vol. 8, št. 5511.
- [9] JENKO, K., KLANJŠEK GUNDE, M., PANÁK, O., POGORELC, E., ROZMAN, N., STRAŽAR, P., ŠUMIGA, Ba. in ŠUMIGA, Bo. Ireverzibilna termokromna tiskarska barva, ireverzibilni termokromni indikator s to tiskarsko barvo in postopek priprave. SI patent 202200217, 2022.
- [10] KULČAR, R., FRIŠKOVEC, M., HAUPTMAN, N., VESEL, A. in KLANJŠEK GUNDE, M. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. Dyes Pigments, 2010, vol. 86, str. 271–277.
- [11] ONO, Y. in FUJITA, K. Thermochromic coloring color-memory composition and thermochromic coloring color-memory microcapsule pigment containing the same. US patent 7,494,537 B2, 2009.
- [12] Temperature sensitive prints for quality monitoring in manufacturing industry (T-Heat), European Commission EUROSTARS, E11420, 1. oktober 2020–31. december 2022.
- [13] ŠUMIGA, Ba. in KLANJŠEK GUNDE, M. Temperaturni indikatorji za optični nadzor segrevanja. Papir, 2022, vol. 27, str. 33–34.