

PVC Film 인쇄용 수성 그라비아 잉크에 관한 연구

오종민, *안석출, *남수용

부경대학교 대학원 인쇄공학과, *부경대학교 공과대학 화상정보공학부

A Study on Aqueous Gravure Ink for PVC Film Printing

*Jong-Min Oh, *Suk-Chul Ahn, *Su-Yong Nam,*

Department of Graphic Arts Engineering, Graduate School, Pukyong National University,

*Division of Image and Information, College of Engineering, Pukyong National University

Abstract

The drying speed of gravure ink are very fast because of evaporation drying type. The gravure ink are fitly selected variety resin and solvent for a wide range printing are adopted. Moreover, after-manufacture handling is necessary to various purposes. Though composition of gravure ink are same those of another printing ink, the viscosity of it are vary low compare with another printing inks. As property of variety printed matters, improvement of performance of printing layer and suitable after-manufacture handling, the more research of gravure ink are to be continue for development of printing technology. Generally, the gravure ink are made up resin, pigment, solvent and additive. Especially solvent are fitly selected for solution of resin, viscosity, and drying speed. Furthermore, it is care of a bad smell of remaining resin, poison and danger of fire of it.

Because of the prevention of air pollution as restriction deflation of solvent, custody of dangerous object and improvement of work environment as labor safety hygiene and fire-low, the environment restriction of printing business become strict.

This study has purpose of development of gravure ink of involved 30% below of alcohol is used for PVC film printing.

1. 서 론

그라비아 인쇄(gravure printing)는 인쇄물 중에서도 가장 화려한 인쇄물을 제작하는 인쇄방식이다. 현재 그라비아 인쇄는 연포장 인쇄, 건축재료용(wood grain) 인쇄, 출판인쇄 등의 핵심기술로 자리잡고 있다. 우리 주변에서는 라면 봉지와 같은 비닐로 된 식품포장지는 및 과자 봉지가 대부분 그라비아 인쇄로 이루어진다.^{1)~3)}

그라비아 인쇄의 원리는 실린더로 만들어진 인쇄판의 오목점(inkcell)에 잉크를 채워 넣은 다음 여분(餘分)의 잉크를 독터 블레이드(doctor blade)로 긁어 낸 후에 피인쇄체에 전이시키는 인쇄하는 방식이다. 따라서 그라비아 인쇄는 오목판 인쇄에 속한다. 그라비아 인쇄의 특징은 구리로 제작된 실린더에 오목한 홈을 파서 거기에 잉크를 채워서 인쇄하는 방식이기 때문에 대량인쇄 및 연속무늬 인쇄가 가능하다는 것, 화상(image)부가 오목한 형태이므로 계조(濃淡)가 풍부한 인쇄물을 얻을 수 있다는 것, 점도가 낮은 잉크를 사용하기 때문에 다양한 피인쇄체에 인쇄가 가능하다는 것 등의 특징이 있다.

그라비아 잉크는 증발 건조형으로서 건조 속도가 상당히 빠른 잉크이다. 따라서 그라비아 잉크는 각종 수지나 용제를 선택함에 따라서 광범위한 피인쇄체에 인쇄가 가능함과 동시에 그 용도에 따른 각종 후가공 적성이 필요하다. 그라비아 잉크의 기본 조성 다른 인쇄 방식과 비슷하지만 인쇄 방식 중에서 가장 점도가 낮은 잉크를 사용한다는 것이 특징이다. 그라비아 잉크는 수많은 피인쇄체에 맞추어서 인쇄 피막의 성능과 각종 후가공적성을 구비한 합성 수지의 연구 개발이 가장 중요한 요소라고 할 수 있다. 용제는 수지 용해력, 점도, 건조 속도 등의 기능을 고려하여 적절한 선택을 함과 동시에 잔류 용제에 의한 악취, 독성, 화재의 위험성 등에도 주의를 기울일 필요가 있다. 그라비아 잉크는 수지, 안료, 수지, 용제, 보조제로 이루어져 있다.^{5)~7)}

한편, 용제의 배출 규제에 따른 대기 오염 방지, 노동 안전 위생법이나 소방법에 의한 작업 환경 개선 및 위험물 보관 정비 등 유기 용제를 대량으로 사용하는 그라비아 인쇄업계를 둘러싼 환경규제는 날이 갈수록 엄격해지고 있다.^{8)~10)}

따라서 본 연구에서는 친환경 잉크로서 수성 그라비아 잉크 개발을 연구 목적으로 하였다.

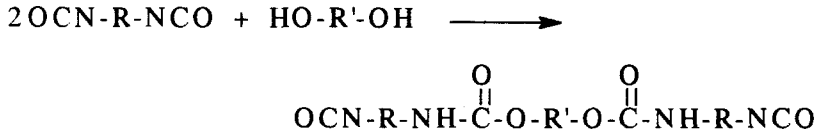
2. 실 험

2-1. 시료

2-1-1. 수성 폴리우레탄 수지의 합성 방법

Polyurethane(PU)는 기본적으로 isocyanate와 polyol의 결합에 의한 urethane 결합의

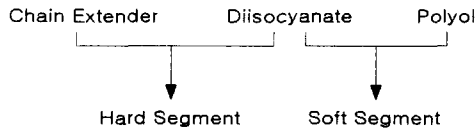
형성으로 이루어진다. 또한 분자쇄를 연장시키기 위한 chain extender, 반응성의 조절 및 반응 속도 조절을 위한 catalyst, 물리적 특성 조절을 위한 crosslinker agent 등이 사용된다.



R : Aromatic/Aliphatic hydrocarbons

R' : Aliphatic Ether/Ester

일반적으로 polyurethane은 polyol과 diisocyanate의 중합에 의하여 제조되며, 분자당 관능기의 수가 2보다 크면 가교구조를 형성하며, 가교도가 증가함에 따라 PU의 물리적 특성은 rigid해진다.



그러나 polyol의 분자량이 증가함에 따라 유연성은 증가하는 경향을 나타낸다. 아울러 PU의 중합시 중합온도, 정량, 혼합 방법, 교반속도, 가교도 등에 의하여 물리적 특성은 다르게 나타난다. 또한 PU는 hard segment와 soft segment로 이루어진 독특한 분자구조를 형성함으로써 plastic하면서도 rubber와 같은 물성을 나타낸다.

NCO-terminated Prepolymer

- Isocyanate + Polyol + Glycol + Ionic center
- 양말단이 NCO가 되도록 반응(OCN-R-NCO)
 - PUD(수분산 PU)특성을 부여할 수 있는 공정으로 대부분의 물성 결정
 - Ionic center란 이온성을 가지고 있는 물질이며, 중화과정을 통해 염화(중성화)되어 물과 친화성을 가질 수 있도록 하는 물질(-COOH)



Neutralization

Prepolymer + Amine

- Ionic center 중화를 위한 공정
- 소수성인 수분산을 친수특성을 가지게 하기 위한 반응

Dispersion

Neutralized Prepolymer + Water

- 합성한 수지를 물에 분산시키는 공정
- 분산 방법 및 조건에 따라서 수지 입자크기가 달라지고, 외형(색상, 점도, 투명성), 가공상 특성, 형태 안정성 등이 달라짐

Chain Extention

Dispersed Prepolymer + Monoamine in Water

- 합성한 수지를 물에 분산시키는 공정
- 분산 방법 및 조건에 따라서 수지 입자크기가 달라지고, 외형(색상, 점도, 투명성), 가공상 특성, 형태 안정성 등이 달라짐

☆ Model: Effect of TEA/DMPA mole ratio

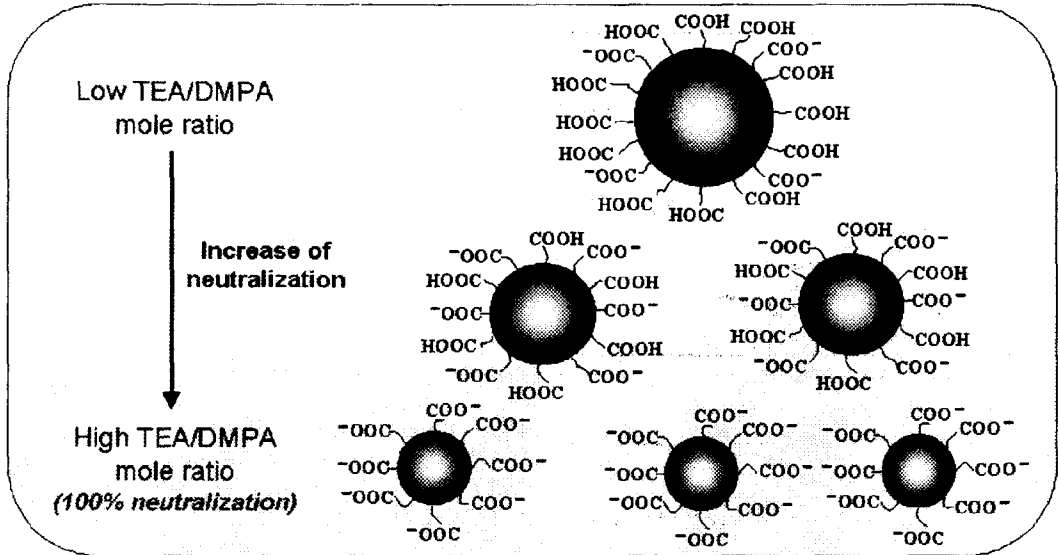


Fig. 1. Particle size of dispersing resin by addition volume of DMPA.

Fig. 1로부터 DMPA의 첨가량이 증감함에 따라서 분산입자가 작아짐을 알 수 있었다.

2-1-2. 잉크 제조

본 실험에서는 상기와 같은 방법으로 제조한 수분산성 폴리우레탄 수지와 아래와 같은 재료를 사용하여 수성 그라비아 잉크를 제조하였다.

수지 : 본 실험에서 합성된 음이온 수분산 우레탄수지

안료 : C.I pigment red 57:1, permanent yellow 8GTS, cyanine blue B-8800, carbon black daihan red Y RT-759-D, daihan yellow D581, daihan blue 85011

용제 : IPA, H₂O

첨가제 : amine, glycol, defoamer, 레벨링제, 분산제, 수용성 wax

상기의 재료들을 이용하여 아래와 같은 방법으로 수성 그라비아 잉크를 제조하였다.

- ① Grinding process의 IPA와 물을 먼저 섞어준다.
- ② 비이커에 안료를 먼저 넣은 후, 수지를 조금씩 나누어 넣으며, 스푼으로 저어준 다음,
- ①을 넣고 스푼으로 섞어준다.
- ③ ②에 amine과 glycol, 그리고 소포제를 넣은 후 스푼으로 섞는다.
- ④ Grinding process가 완성되면, 거기에 let down process의 우레탄 수지를 넣고, 섞어 준다.

- ⑤ ④에 물과 IPA를 넣고 다시 스푼으로 섞어준다.
- ⑥ ⑤에 소포제와 레벨링제, 분산제를 넣고, 스푼으로 섞어준다. (실험2, 4, 6에서는 레벨링제, 분산제 대신 수용성 wax를 넣었음)
- ⑦ ⑥을 dispermat 3000rpm으로 세라믹볼과 함께 1시간동안 mixing 한다.
인쇄는 10 μ m bar-coater로 하였고, 건조는 100 $^{\circ}$ C에서 10분 간 하였다.
수성 그라비아 잉크를 제조할 때 그 조합을 grinding(mill base) process(4~5Path)와 let down(Mixing) process로 분리하여 나타내면 table 1과 같다. 이때 피인쇄체로서는 두께가 70 μ m인 PVC필름을 사용하였다. 인쇄는 표면인쇄를 대상으로 하였다.

Table 1. Formulation of aqueous gravure ink used PVC film

	materials
grinding process (4~5 Path)	aqueous urethane resin
	amine
	glycol
	defoamer
	C.I pigment red 57:1
	permanent yellow 8GTS
	cyanine blue B-8800
	IPA
	H ₂ O
let down process (mixing)	aqueous urethane resin
	water-soluble wax
	defoamer
	IPA
	H ₂ O

Grinding process에서는 상기의 재료들 중에서 수성우레탄 수지, IPA, H₂O, amine, glycol, defoamer 혼합한 후 안료를 조금씩 첨가하였다. 그리고 여기에 직경이 2mm 정도 되는 세라믹볼을 50%로 혼합하여 교반하였다. 이 작업이 완료되면 여기에 let down process에 해당되는 재료와 세라믹볼을 첨가한 후에 다시 교반하였다. 이 작업이 완료되면 세라믹볼을 폴리에스텔 망사(200mesh)로 걸러내면 잉크만 남게되어 시료의 제조가 완료된다.

2-2. 실험 방법

수지로서 세 종류의 서로 다른 수성 폴리우레탄 수분산성 수지를 이용하여 cyanine blue B-8800, permanent yellow 8GTS, C.I pigment Red 57:1 잉크를 제조하여 검토하였다. 다음의 table 2와 같은 포블레이션으로 실험을 하였다.

Table 2. Experiment formulation of aqueous gravure ink

	resin	pigment	H ₂ O	IPA	Glycol	amine	defoamer	dispersiong agent	leveling agent	watersoluble wax
exp. 1(A)	50	13	15	10	3	3	1	2.5	2.5	
exp. 2(A)	50	13	15	10	3	3	1			5
exp. 3(B)	50	13	15	10	3	3	1	2.5	2.5	
exp. 4(B)	50	13	15	10	3	3	1			5
exp. 5(C)	50	13	15	10	3	3	1	2.5	2.5	
exp. 6(C)	50	13	15	10	3	3	1			5

2-3. 평가 방법

색상은 용제형 잉크와 비교하여 도막의 색상 시험방법(KS M 5000)으로써 평가하였고, 접착성은 cellophane tape test(KS M 5981)방법으로 측정하였으며, 인쇄성은 10 μ m bar-coater로 측정하였다. 저장안정성은 제조잉크 방치 후 분리 및 침전정도를 관찰(KS M 3825)하였고, 재용해성은 물에 용해되는 정도로 평가하였으며, 기포성은 잉크제조 및 인쇄시에 판별하였다. 그리고 건조성은 도료의 건조시간 시험 방법(KS M 2511)에 의하여 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 얻어진 수성 그라비아잉크의 색상, 접착성, 인쇄성, 저장안정성, 재용해성, 기포성, 건조성에 대해서는 다음과 같은 방법으로 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

3-1. 색상(농도)

색상(농도)에 있어서 용제형 잉크에 비해서는 열세함을 알 수 있었다. 각 색상별로 비교했을 때는 다른 수지를 쓰더라도 안료가 동일하다면 색상이 그렇게 크게 다르지 않음을 알 수 있었다. 결과적으로 실험1~4는 불량했으며, 실험5~6은 양호하였다.

3-2. 접착성

셀로판 테이프를 이용한 접착력을 테스트 하였는데, 실험1~2는 불량하였고, 실험3~4

는 양호하였으며, 실험5~6은 우수함을 알 수 있었다.

3-3. 인쇄성

10 μ m짜리 bar-coater로써 인쇄를 하였는데, 대체적으로 점도가 낮아 잘 될 것으로 생각하였으나 인쇄성이 그다지 좋지 않았다. 실험5~6만이 우수하였다.

3-4. 저장 안정성

저장안정성 또한 색상별로 차이가 날 것으로 예상하여, 일정시간 방치하여 테스트를 하였다. yellow는 이틀이 지나자 켈이 발생하였고, blue의 경우, 40일 경과 후 켈이 발생하였고, red는 켈이 발생하지 않았으나, 표면에 하얀 피막이 일어났다. 결론적으로 저장 안정성에 있어서 yellow가 가장 문제됨을 알 수 있었다.

3-5. 재용해성

물에 용해되는 정도를 봤을 때, 전반적으로 실험1~4는 양호하였으며, 실험5~6은 우수한 결과를 나타내었다.

3-6. 기포성

실험1~4는 상당히 많은 기포를 발생하였고, 실험5~6은 기포가 그다지 발생하지 않았다.

상기와 같은 방법으로 table 2의 실험결과로부터 얻어진 평가결과를 table 3과 fig. 2에 나타내었다.

Table 3. Valuation result gained from experiment

	color tone (density)	adhesive property	print property	keeping stability property	resolution property	bubble property
exp. 1(A)	poor	poor	very poor	very poor	good	very poor
exp. 2(A)	poor	poor	normal	poor	good	poor
exp. 3(B)	poor	good	poor	poor	good	very poor
exp. 4(B)	poor	good	poor	poor	good	very poor
exp. 5(C)	good	excellent	excellent	excellent	excellent	good
exp. 6(C)	good	excellent	excellent	excellent	excellent	good

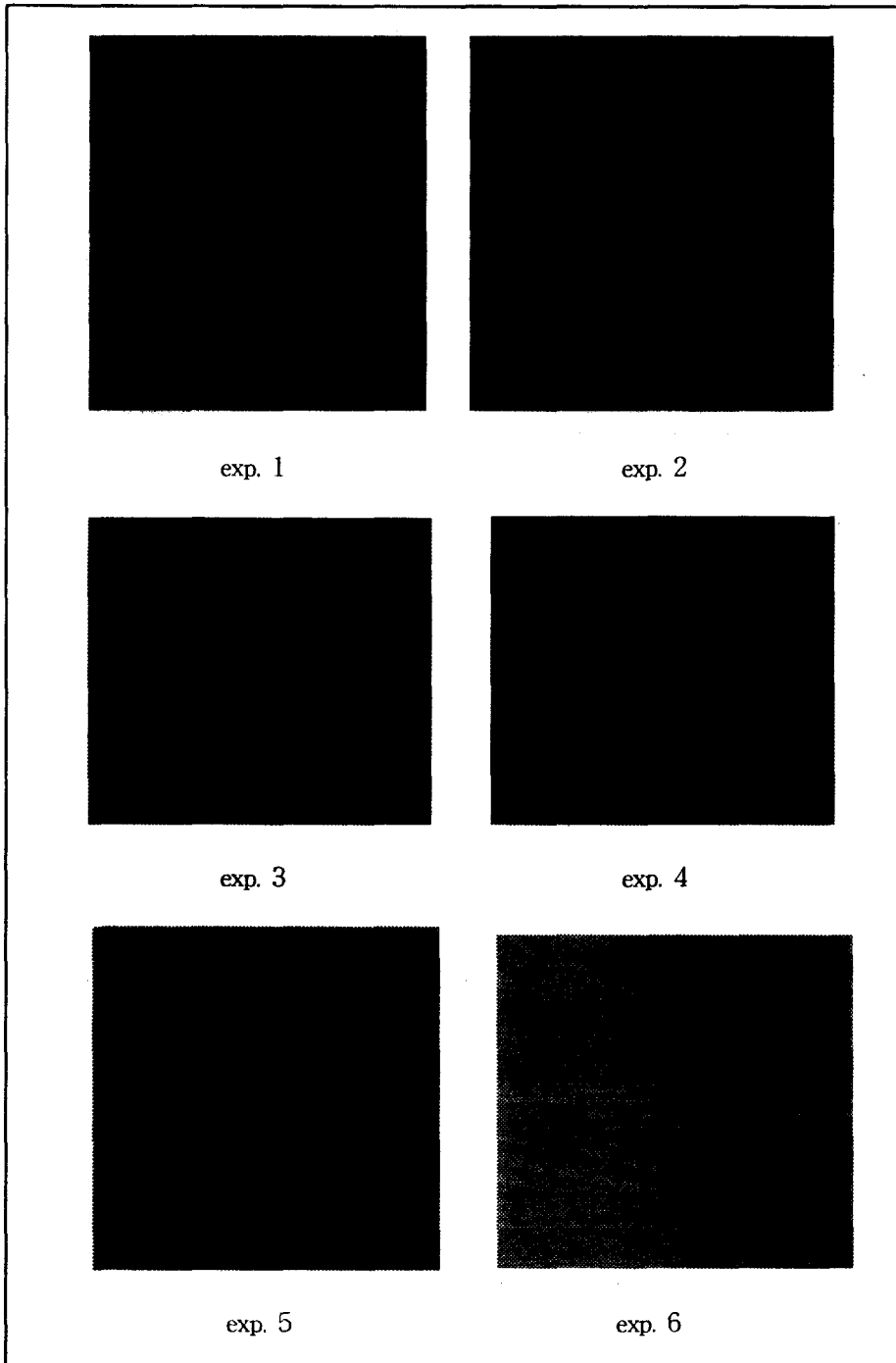


Fig. 2. Printing test of experiment.

실험1~4는 실험5~6에 비하여 상당히 불량함을 알 수 있었다. 실험5~6 중에서도 실험6이 실험5에 비하여 우수함을 알 수 있었다. 접착성이나 건조성 등 모든 면에서 실험6의 조성비가 가장 최적임을 알 수 있었다.

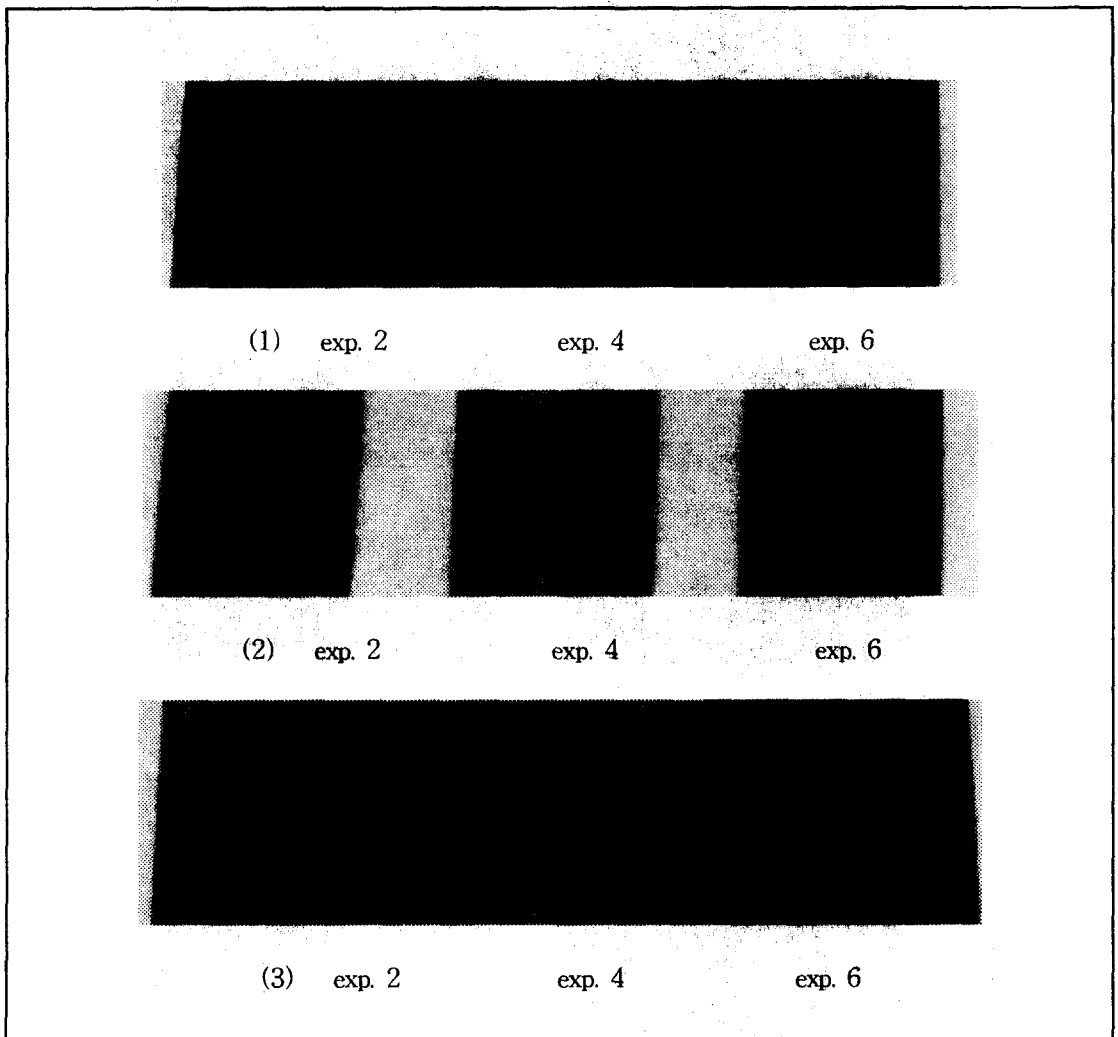


Fig. 3. Printing test of blue ink. ((1) Adhesive property, (2) Print property, (3) Drying property)

Fig. 3의 blue 잉크의 경우 접착성, 인쇄성, 건조성을 사진으로 나타냈다. 육안으로 봐도 쉽게 알 수 있듯이 실험6의 경우가 실험2와 4에 비하여 우수함을 알 수 있었다.

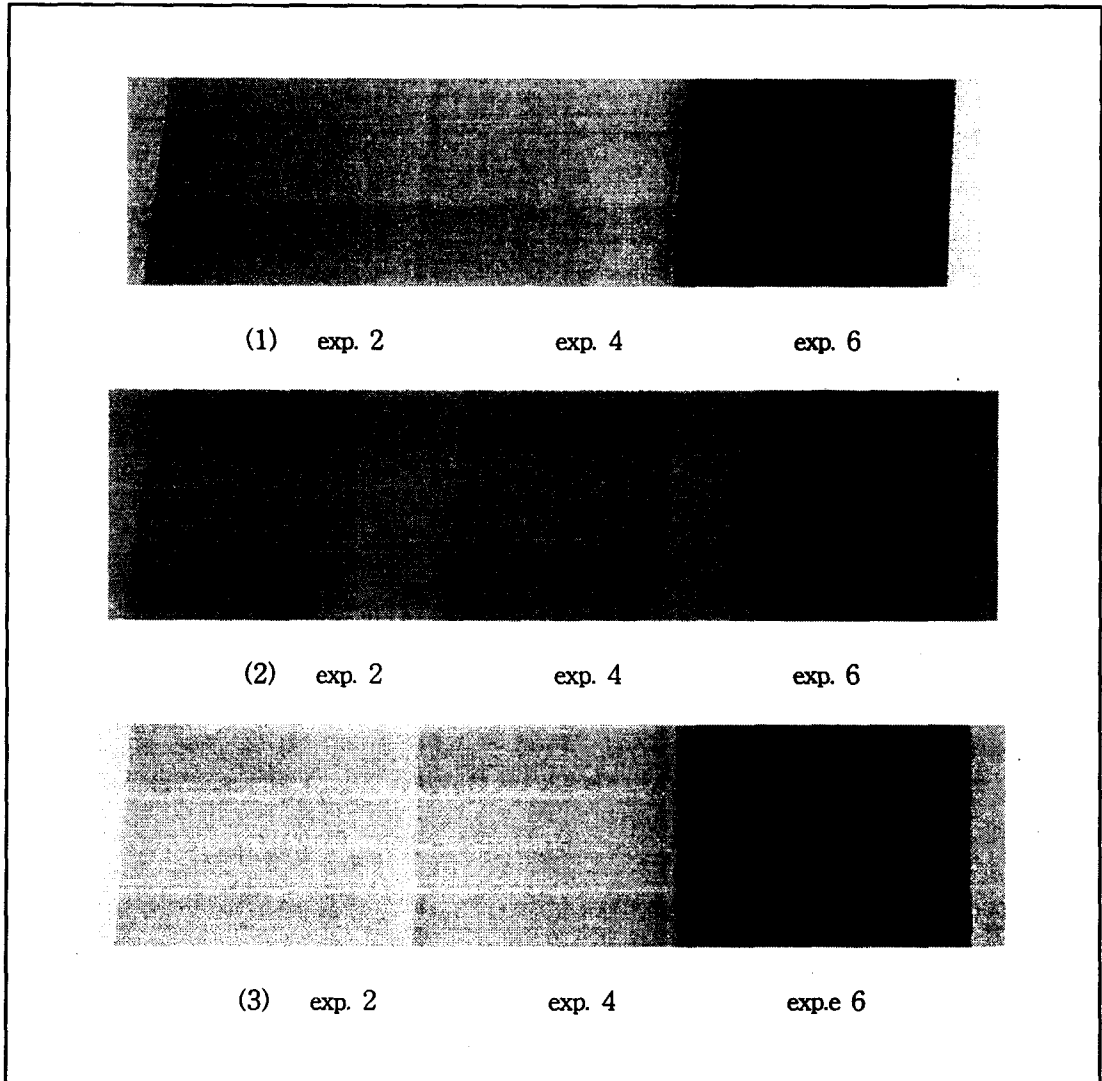


Fig. 4. Printing test of yellow ink. ((1) Adhesive property, (2) Print property, (3) Drying property)

Fig. 4의 yellow 잉크의 경우에 접착성, 인쇄성, 건조성을 사진으로 나타냈다. 육안으로 봐도 쉽게 알 수 있듯이 실험6의 경우가 실험2와 4에 비하여 우수함을 알 수 있었다.

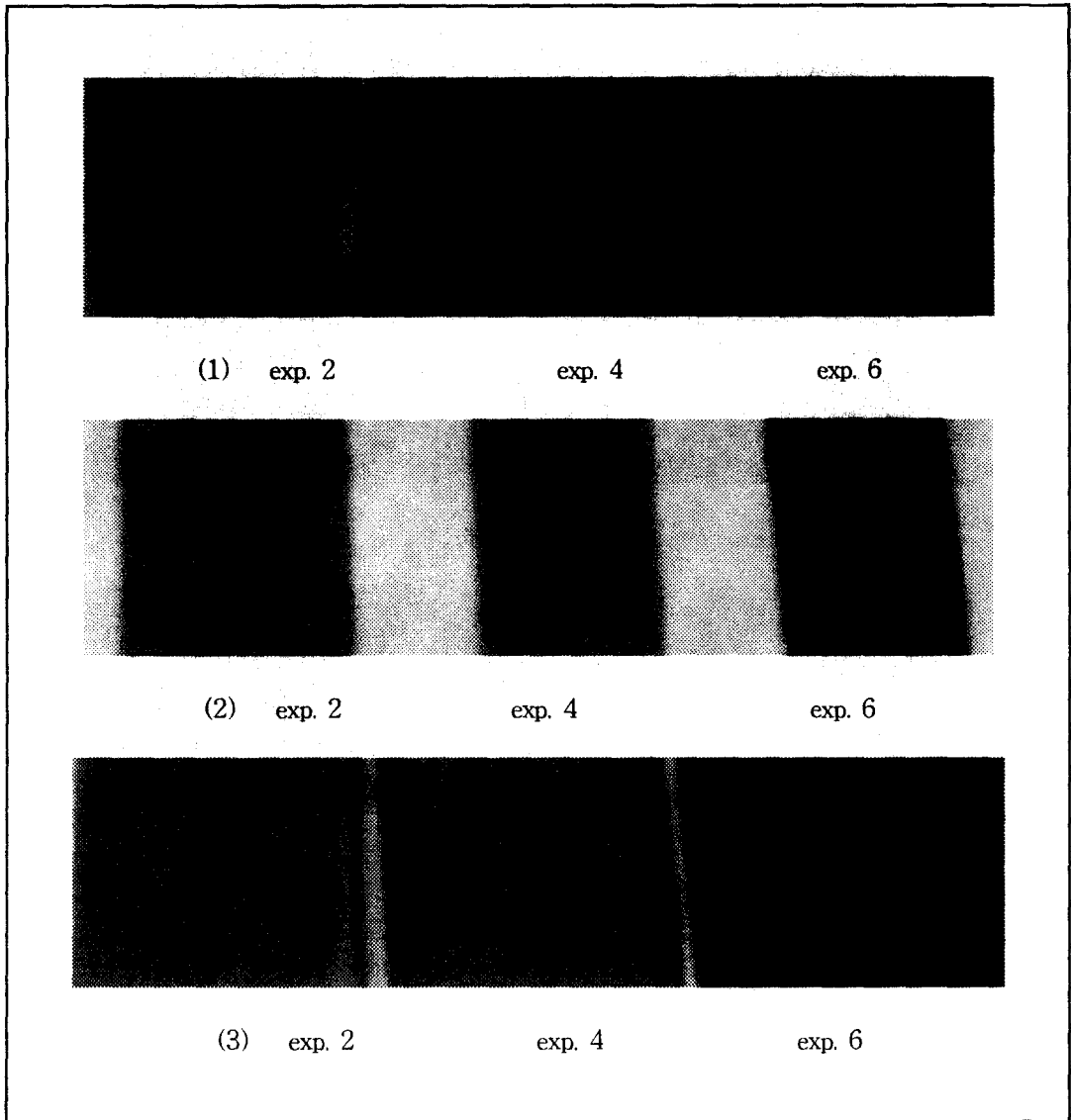


Fig. 5. Printing test of red ink. ((1) Adhesive property, (2) Print property, (3) Drying property)

Fig. 5의 red 잉크의 경우에 접착성, 인쇄성, 건조성을 사진으로 나타냈다. 육안으로 봐

도 쉽게 알 수 있듯이 실험6의 경우가 실험2와 4에 비하여 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

현재 PVC 필름 인쇄용으로 사용되고 있는 용제형 그라비아 잉크를 대체할 수 있는 수성 그라비아 잉크 개발에 대해서 연구, 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수성 그라비아 잉크에 사용될 수 있는 최적 수지는 다음과 같은 물성을 나타내야 한다. 즉, 수용성 우레탄 수지로서는 음이온계 수분산성 우레탄수지로서 평균분자량이 5,000~10,000, 점도는 2,000~3,000cps(20℃), 분산상태에서 평균입경은 약 500nm, 고형분비는 35±1wt%(물 : 65±1wt%)이어야 함을 알 수 있었다.
- 2) 수성 그라비아 잉크의 최적 조성비는 다음과 같다. 즉, 음이온계 수분산성 우레탄 수지는 50wt%, 안료는 13wt%, 물은 15wt%, IPA는 10wt%, 소포제는 1wt%, 수용성 왁스는 5wt%, 아민은 3wt%, 글리콜은 3wt%로 구성되어야 함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 페인트와 잉크, 114호, p. 30 (2001).
- 2) 印刷情報, 9월호, p. 18 (1994).
- 3) Fine Chemical, 24, 10, p. 5 (1995).
- 4) 세리그래프, 1, p. 42 (2002).
- 5) 인쇄잉크입문, p. 114 (1999).
- 6) 특수인쇄, p. 140 (2003).
- 7) 일본인쇄학회지, 38, 5, p. 56 (2001).
- 8) 수성문제 연구회 I, p. 6 (2000).
- 9) 수성문제 연구회 II, p. 55 (2000).
- 10) 수성문제 연구회 III, p. 23 (2000).