

# Vegetable Oil Esters에 따른 Offset 잉크의 물성 변화에 관한 연구

박정민,<sup>†</sup> 김성빈

<sup>†</sup> (주)광명 잉크, 부경대학교 공과대학 인쇄공학과

(2012년 4월 2일 접수, 2012년 4월 27일 최종 수정본 접수, 2012년 5월 18일 게재 확정)

## The Variation of Offset Ink Properties according to the Vegetable Oil Esters

*Jung-Min Park,<sup>†</sup> Sung-Bin Kim*

Kwang Myung Ink MFG. Co. Ltd

<sup>†</sup> Dept. of Graphic Arts and Information Engineering, Graduate School of Pukyong National University

(Accepted on April 2, 2012, Requisitioned last revision on April 27, 2012,

Publication decision on May 18, 2012)

### Abstract

According as gradually increasing the demand for eco-friendly at the printing process, it has been progressed fairly development. Especially, the inks are used by soy oil beginning of ink industry for preventing environment, it is possible to make eco-friendly inks with vegetable ester. So it is not necessary to use petroleum-based solvents at all for preventing environment. These eco-friendly inks have a benefits they are able to use the renewable resource. But basically vegetable oils have that reduce the VOC(Volatile Organic Compound) and high viscosity, high solubility properties. So if the vegetable oils use in the ink, set off problem occur on the paper because of slow drying time. In case of vegetable ester, it has similar the molecular weight and kinetic viscosity with hydrocarbon solvent, it is able to control the power of dilution about the resin. So, it has benefit that solve the problem of the existing eco-friendly inks. In this study, different types of ester were made by six types of

vegetable oils and used ester in the varnishes and inks properties are comparison with hydrocarbon solvent based ink. By considering the intrinsic properties of vegetable oil, ester used to analyze the changes in ink properties, using ester varnish is applied to study the rheology characteristics and emulsification with inks.

Keywords: Vegetable oil esters, offset ink propertie, eco-friendly ink, viscosity, rheology, hydrocarbon solvent.

## 1. 서 론

최근 환경에 관한 이슈가 사회적으로 부상함에 따라 환경 친화적 인쇄에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 원재료의 대부분이 석유 화학, 유기 화학 제품으로 구성된 인쇄 잉크의 경우 대두유 잉크, Aromatic free 잉크, VOC free 잉크 등 꾸준한 친환경 기술 개발이 진행되고 있다.<sup>1)</sup>

잉크의 구성 성분 중 석유계 용제(hydrocarbon solvent)를 친환경성의 vegetable oils 이나 vegetable oil esters로 대체할 경우 VOC(Volatile Organic Compound)를 감소시키고 재생 가능한 대체 자원으로서의 장점을 가질 수 있다.<sup>2, 3)</sup>

인쇄 잉크에 vegetable oils가 사용된 것은 1980년대초 신문용 잉크에 처음 시도되었고 vegetable esters의 경우 1990년대 초반부터 Europe에서 매엽 잉크에 적용하기 위해 개발을 시작하였다.<sup>4)</sup> Fuchs<sup>5)</sup>는 vegetable oils를 이용한 신문용 잉크와 이에 대한 인쇄 적성에 대해 연구하였고, Erahn<sup>6~8)</sup> 등에 의해 vegetable oil based 잉크의 물성과 생분해성에 대한 연구가 진행되었다. 다만, vegetable oils의 경우 고점도, 고용해성의 특성으로 인해 적용하는데 한계가 있고 건조지연으로 인한 뒷묻음(set-off) 문제가 과제로 남아있다. 반면, vegetable esters를 잉크에 적용하기 위한 연구는 Pennaz, Roy<sup>9, 10)</sup> 등에 의해 진행되었는데 vegetable esters의 경우 동점도가 석유계 용제와 유사한 수준이고 수지 희석능의 조정이 가능해 기존의 친환경 인쇄 잉크의 문제점을 해결할 수 있는 장점이 있다. 다만, 현재 바이오 디젤(Bio-Diesel)이라 불리며 친환경 대체 원료로<sup>11, 12)</sup> 각광받고 있는 대표적인 vegetable esters인 FAME(Fatty Acid Methyl Ester)는 인쇄 잉크에 바로 적용할 경우 낮은 점도와 고희석능의 특성에 의해 잉크의 점탄성을 감소시키고 이에 따른 비산(misting)이나 열화 등의 문제를 야기 시키게 된다. 특히, 평판 잉크는 인쇄의 특성상 유화 적성, 인쇄 적성, 유연학적 물성 등이 중요한 인자로 vegetable esters를 사용했을 때 이에 대한 연구가 고려되어야 한다.

본 논문에서는 iodine value에 따른 6종의 vegetable oils를 이용하여 vegetable methyl esters를 합성<sup>13~18)</sup>한 후 varnish, 잉크화하여 이에 따른 잉크 물성 변화를 연구하고자 하

였다. Vegetable oils 종류에 따른 vegetable methyl esters에 대해 물성을 측정하고 varnish 및 잉크의 유화 적성 및 rheology 특성을 파악하였다. 그리고 잉크의 IGT 및 RI-tester의 인쇄 테스트에 의해 인쇄 적성에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료

#### 2-1-1. Vegetable oils

시료는 국내에서 제조된 산가(acid value)가 1.2 이하인 정제유로 요오드가(iodine value)별로 6종을 사용하였다. 실험에 사용된 vegetable oils의 acid value, iodine value, 색수(gardner number)는 Table 1과 같다.

Table 1. Type and Properties of Vegetable oils

	Linseed Oils	Soybean Oils	Cone Oils	Rice Bran Oils	Rapeseed Oils	Palm Oils
Acid Value	0.799	0.591	0.607	1.083	0.558	1.015
Iodine Valie	182.3	131.6	118.1	108.0	89.5	49.4
Gardner	4.2	2.3	3.5	3.8	0.8	6.9

#### 2-1-2. Vegetable esters 제조

본 연구에서는 Figure 1과 같이 0.5L 용량의 반응기를 이용하여 vegetable ester를 제조하였고 alcohol은 methanol, 촉매는 KOH를 사용하였다. 최적의 반응 조건을 찾기 위해 여러 차례의 사전 실험을 진행하였고 Table 2와 같이 alcohol mole비를 1:6, 촉매량을 0.2%, 반응 온도 60℃, 반응 시간을 1시간으로 했을 때 미반응 물질을 최소화하고 glycerol의 분리를 용이하게 할 수 있었다.

특히 vegetable oil ester를 제조하기 위해 vegetable oils을 60℃까지 가열하여 30분간 유지시킨 후 alcohol과 catalyst(KOH)의 혼합 용액을 반응기에 투입하여 1시간 반응을 진행하였다. 반응이 종료되면 상온에서 냉각한 후 24시간 방치하여 glycerol의 층 분리를 진행하였다. 분액된 esters에 500g(100%)의 물을 투입하여 수세작업을 진행하였고 3시간의 안정화 작업을 진행한 후, 하층의 증류수를 분리하고 2회 더 동일한 방법으로 수세를 진행하였다.

수세가 완료되면 최종적으로 물을 분리하고 60℃ 오븐에서 1시간 가열 건조를 진행한 후 filter 작업을 진행하여 제조하였다.



Figure 1. 0.5L scale reactor.

Table 2. Vegetable Esters Reaction Condition

Item	Condition
Reactor	0.5L
Alcohol	Methanol (99.9%)
Catalyst	KOH 0.2 mol%
Mole Rate	(Vegetable oil : Alcohol) = 1:6
Temp.	60 °C
Mixing Speed	300 rpm
Reaction Time	1 hr

### 2-1-3. Varnish(vehicle) 제조

시료에 사용된 varnish는 다음에 나타내어진 조성에 의하여 제조되었다. Vegetable ester의 경우 고용해성의 특성을 고려하여 viscosity를 유사하게 하기위해 수지함량을 증가시키고 ester량을 감소시켜 제조하였다.

Table 3. Varnish Formulation and Cooking Condition

Component	A	B
Resin	50	40
Soy Oils	15	15
Ester	35	-
Solvent	-	45
Total	100	100
Varnish Cooking Condition	200℃ / 30min	
Formulation A	Using the Oils Ester	
Formulation B	Using the Hydrocarbon Solvent	

\* Solvent: Mineral Dstillate, Boiling Range 290~360℃, Aniline Point 72℃

\* Rosin Modified Phenolic Resins: Mw 8만, AV 15, High Viscosity Resin

\* Varnish Cooker: Novamatic Themotronic Varnish Cooker

#### 2-1-4. 잉크(ink) 제조

본 연구에 사용된 잉크는 다음의 조성에 의하여 제조되었다. 잉크 제조 시에도 tack과 점도를 유사하게 조정하기 위해 hydrocarbon solvent의 사용량을 vegetable esters에 비해 5%추가로 사용하여 제조하였다.

Table 4. Inks Formulation

Component	A	B
Varnish	50	50
Pigment	15	15
CaCO <sub>3</sub>	10	10
Esters	15	-
Solvent	-	20
Total	90	95
Condition	3 Roll Mill/ 3 Pass	
Formulation A	Using the Oils Ester	
Formulation B	Using the Hydrocarbon Solvent	

\* Pigment : Phthalocyanine Beta Blue(CI Pigment Blue 15:3)

Table 5. The Condition of Three Roll Mill (3 Pass)

30±2°C Roll Temperature		
0 Roll Gap Setting		
10 Bar Roll Pressure		
Knife Pressure	Dispersion Stage	8 Bar

## 2-2. Vegetable esters의 물성 측정

Vegetable ester의 반응도를 확인하여 agilent technologies 1,200 series HPLC를 사용하여 분자량 분포도를 측정하였다. 그리고 HACH LANGE사의 LICO 150 색수 측정기에 의해 vegetable oils와 ester화 했을 때 색수의 변화를 비교하였고 Novamatics사의 chemitronic cloud point tester를 이용하여 cloud point를 측정하였다. Acid value, iodine value의 경우 Mettler-Toledo DL22 analyzer(적정기)를 이용하여 측정하였다.

## 2-3. Varnish 물성 측정

### 2-3-1. Tack, viscosity, yield value

잉크의 tack(점착성)은 Thwing Albert, USA사의 inkometer에 의해 측정되었고, laray viscometer에 의해 plastic viscosity와 yield value를 측정하였다.

### 2-3-2. 유화 적성

각 시료의 유화 적성을 파악하기 위해 Novomatic사의 lithotronic을 사용하여 vegetable esters와 hydrocarbon solvent를 사용했을 때 varnish의 물성 변화를 검토하였다. 시료 25g을 cup에 넣고 spindle를 1,200rpm으로 고속회전 시키면서 2.0g/min의 물을 연속적으로 가했을 때, 시간에 따른 torque를 측정하였다.

### 2-3-3. Rheology 특성

각 시료의 rheology 특성을 파악하기 위해 shear rate에 따른 shear stress와 viscosity 변화를 측정하였고 shear stress와 frequency에 따른 loss modulus(G'') 및 storage modulus(G')

## 2-4. Ink의 물성 측정

### 2-4-1. Tack, flow, viscosity, yield value

2-3-1의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

#### 2-4-2. 유화 적성

2-3-2의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

#### 2-4-3. Rheology 특성

2-3-3의 실험과 동일한 방법에 의해 측정되었다.

#### 2-4-4. 잉크의 인쇄 적성

##### 2-4-4-1. Ink film thickness에 따른 density, gloss 변화

잉크의 film thickness에 따른 density, gloss변화를 측정하기 위해 IGT C-1 model을 이용하여 초기 잉크량을 0.15g으로 하여 10쇄까지 인쇄한 후 density와 gloss 변화를 측정하였다. Density는 Gretag D-196 densitometer에 의해 측정되었고 gloss는 BYK gardener glossmeter에 의해 측정되었다.

##### 2-4-4-2. 시간에 따른 density, gloss 변화

시간에 따른 인쇄면의 density 및 gloss의 변화를 측정하기 위해 R-I tester를 이용하여 전색한 후 인쇄 초기에는 1~5분 단위로 20분이후로는 10분~30분 단위로 density 및 gloss를 측정하였다.

##### 2-4-4-3. Setting times, drying times, rub resistance

각 시료에 따른 setting times를 측정하기 위해 R-I tester로 coated paper상에 전색한 후 동일한 용지를 사용하여 3초(sec)간격으로 set-off를 측정하였다. 각 시료의 drying times를 측정하기 위해 glass plate 상에 37 $\mu$ m 두께의 균일한 도막을 형성한 후 60 $^{\circ}$ C oven에서 도막이 완전히 건조되는 시간을 측정하였다. 각 시료의 rub resistance는 R-I tester로 전색한 시편을 24시간 방치 후, Prufbau rub resistance tester로 20회 조건으로 측정되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Vegetable oils에 따른 ester 물성 변화

6종의 vegetable oils에 따라 methyl esters를 제조하여 물성을 측정한 결과 iodine value(이하 I. V)가 높을수록 oils에서 esters로 변환 시 acid value가 증가하였고 I. V가

낮을수록 acid value가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이는 I. V가 높을수록 반응 시 불포화 지방산의 이중 결합 부분에서의 일부 산화가 발생하는 것으로 판단되며 palm oils이나 rice barn oils의 경우 반응 시 free fatty acid가 휘발됨으로서 acid value가 감소하는 것으로 판단된다.

Table 6. Properties of Vegetable Oil Esters

		L.S.E	S.B.E	C.E	R.B.E	R.S.E	P.E	H.S
Acid Value	Ester	1.051	1.062	1.045	0.578	0.568	0.576	-
	Oils	0.799	0.591	0.607	1.083	0.558	1.015	
Color	Ester	4.0	1.8	2.4	2.4	0.4	2.1	-
	Oils	4.2	2.3	3.5	3.8	0.8	6.9	-
Cloud Point		-3	2	1	4	0	12~13	27

\* L.S.E: Linseed oil Ester, S.B.E: Soybean oil Ester, C. E: Corn oil Ester, P. E: Palm oil Ester, R.S.E: Rapeseed oil Ester, R.B.E: Ricebran oil Ester, H.S: Hydrocarbon Solvent

Color(색수)의 경우 I. V가 높을수록 oils에서 esters 전환에는 감소폭이 적지만 I. V가 낮아질수록 color의 감소가 크게 나타났다. Cloud point의 경우 hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters가 전반적으로 상당히 낮는데 이는 수지 용해성이 상당히 양호하다는 것을 의미한다. 다만 palm oils의 경우 그 중 다소 높은 편인데 이는 지방산 구성 중 포화 지방산이 많아짐에 따라 수지에 대한 반응성이 떨어지는 것으로 판단된다.

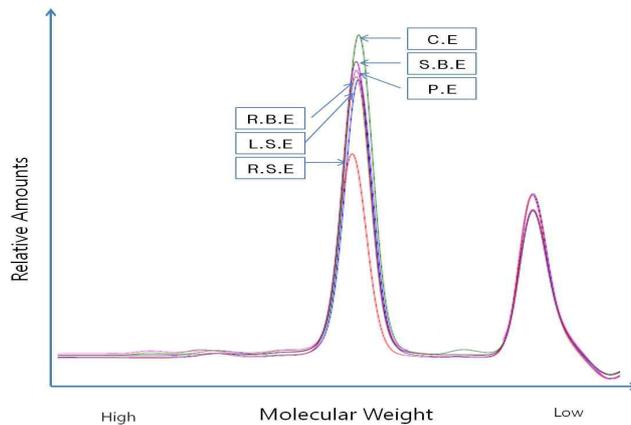


Figure 2. GPC chromatography of vegetable oil esters.

Table 7. Molecular Weight of Vegetable Oil Esters

	L.S.E	S.B.E	C.E	R.B.E	R.S.E	P.E
Mw	337.21	334.99	345.32	336.54	352.44	331.54

Agilent technologies 1,200 series HPLC를 사용하여 분자량 분포도를 측정한 결과 시료 대부분이 330~350사이의 분자량을 가지는데 이는 vegetable oils의 tri-glyceride에서 fatty acid로의 분리가 완벽하게 일어났다는 것을 알 수 있고 분자량 peak에서도 미반응 부분이 거의 나타나지 않았다.

### 3-2. Vegetable oil esters에 따른 varnish 물성 변화

#### 3-2-1. Varnish의 tack, viscosity, yield value

각 시료를 varnish화 했을 때, hydrocarbon solvent와 비교 시 vegetable esters의 tack은 높는데 비해 viscosity 및 yield value가 상당히 낮는데 이는 vegetable esters의 높은 용해능(solveny power)에 기인되며 corn oil, rice bran oil, rapeseed oil에 비해 linseed oil, palm oil의 용해능이 큰 것으로 판단된다. 다만 rapeseed oil, palm oil은 낮은 점도에 비해 yield value가 다소 높는데 이는 포화 지방산이 증가함에 따라 유동점(pour point)이 상승하여 잉크의 유동 특성에 영향이 미치는 것으로 판단된다.

Table 8. Basic Properties of Varnishes according to Vegetable Ester

	L.S.E	S.B.E	C.E	R.B.E	R.S.E	P.E	H.S
Tack	23.2	23.9	25.2	25	25	23	16.5
Viscosity	383	434	453	525	438	372	887
Yield Value(B)	7933	6315	8730	9145	10305	9293	38762

#### 3-2-2. Varnish의 유화 적성

각 시료를 varnish화 했을 때 유화 적성을 분석해 본 결과 hydrocarbon solvent는 습수를 지속적으로 받아들여 함수율이 상당히 증가하는 경향을 나타내는데 이는 인쇄 시 잉크가 과잉 유화가 될 가능성이 커지는 것을 의미한다. 이에 비해 vegetable esters의 경우 적절한 함수 특성을 가지는데 이는 vegetable esters의 고용해성에 의해 유화에 관련된 수지 분자의 표면 활성이 감소하고 varnish내의 친유성 성질을 증가시킨 결과로 판단된다.

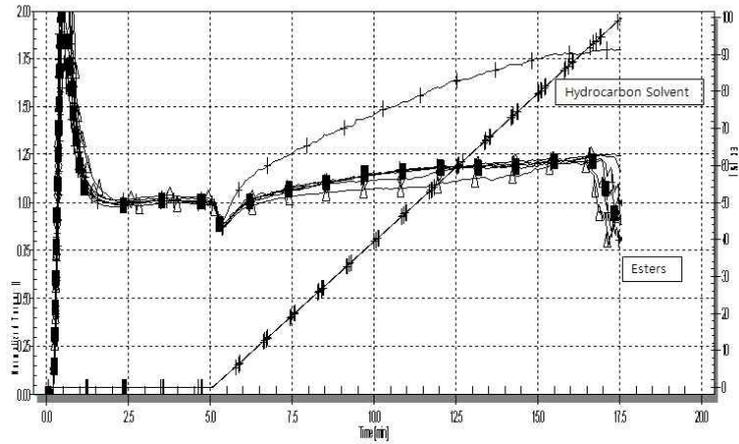


Figure 3. Torque curves of varnishes according to vegetable ester.

### 3-2-3. Varnish의 rheology 특성

#### 3-2-3-1. Viscosity, shear stress profile curve

각 시료를 varnish화 했을 때 유동학적인 특성을 파악하기 위해 shear rate에 따른 viscosity와 shear stress profile curve를 Figure 4에 나타내었다. Varnish에서는 전반적으로 newtonian flow에 가까운 유동 특성을 나타내는데 수지 용해능이 큰 vegetable esters를 사용했을 때 더욱 이러한 경향이 크게 나타났다. Viscosity와 shear stress는 낮은 resin과의 상용성을 가진 hydrocarbon solvent가 상당히 높게 측정되었다.

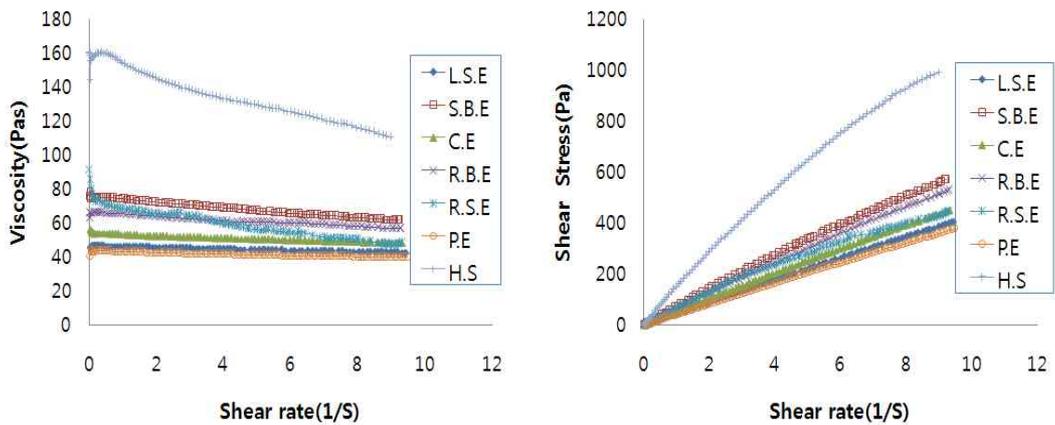


Figure 4. Viscosity, SS curves of varnishes according to shear rate.

Vegetable esters중에서는 soybean oil, rice bran oil에 비해 linseed oil, palm oil의 viscosity와 shear rate가 다소 낮게 측정되었다. 이는 각 vegetable oil의 지방산 구성에 따른 회석능의 차이로 판단되며 oleic(C18:1)이나 inoleic acid(C18:2)의 비중이 높은 soybean oil, rice bran oil, rapeseed oil의 viscosity와 shear rate가 높은 반면, palmitic acid(C16:1)의 비중이 높은 palm oil은 대체로 낮은 결과를 나타내었다. 이는 분자량이 큰 지방산이 많은 ester일수록 동점도가 높아 수지에 대한 회석능이 감소하는 것으로 판단된다.

### 3-2-3-2. Oscillation measurement

Figure 5와 Figure 6의 경우 각각 shear stress와 frequency에 따른 elastic modulus와 viscous modulus를 나타내었다. 전반적인 viscous modulus의 값이 elastic modulus의 값보다 큰 편인데 이는 viscously fluid에 가까운 물성을 나타낸다고 볼 수 있다.

Shear stress에 따른 elastic modulus와 viscous modulus를 분석한 결과 낮은 resin과의 상용성을 가진 hydrocarbon solvent가 상당히 높게 측정되며 vegetable esters의 경우 대부분 유사한 수준이나 viscosity와 shear stress profile curve의 결과와 같이 지방산구성의 차이에 의해 soybean oil, rice bran oil, rapeseed oil의 경우 다소 높은 반면 linseed oil, palm oil은 낮은 경향을 나타냈다.

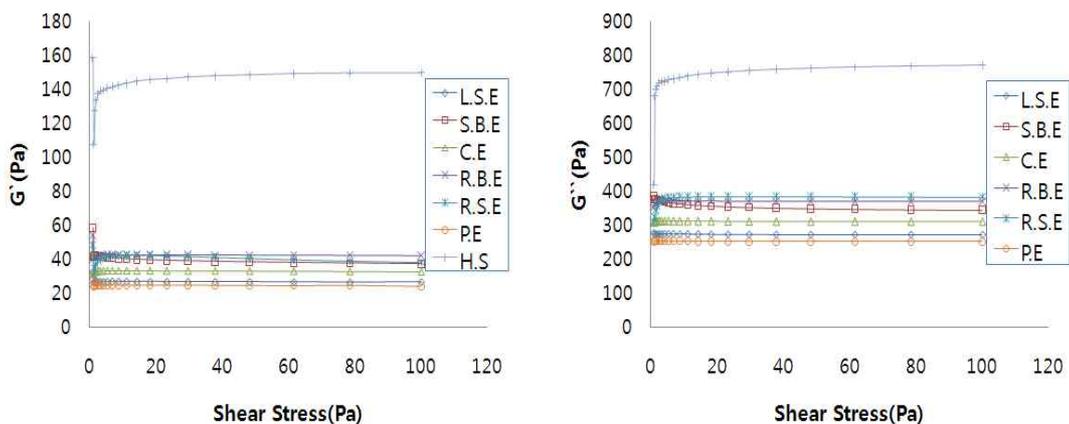


Figure 5. Storage and loss modulus curves of varnishes according to shear stress.

Frequency에 따른 viscous modulus와 elastic modulus도 역시 hydrocarbon solvent는 상당히 높게 수준으로 측정되었고 vegetable esters간에서도 지방산 구성의 차이에 의해 soybean oil, rice bran oil, rapeseed oil의 경우 다소 높은 반면 linseed oil, palm oil은

낮은 경향을 나타냈다.

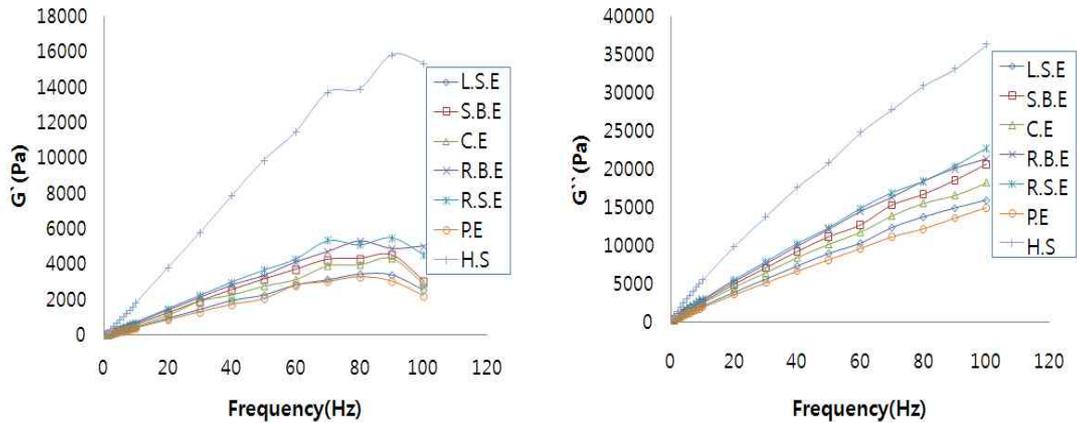


Figure 6. Storage and loss modulus curves of varnishes according to frequency.

### 3-3. Vegetable oils에 따른 ink 물성 변화

#### 3-3-1. Inks의 tack, viscosity, yield value

각 시료를 잉크화했을 시 tack, viscosity, yield value의 경우 varnish의 결과와 거의 유사한 경향성을 나타내었다. 이는 varnishes의 유동 특성이 잉크화하더라도 그대로 유지된다는 것을 알 수 있다.

Table 9. Basic Properties of Inks according to Vegetable Ester

	L.S.E	S.B.E	C.E	R.B.E	R.S.E	P.E	H.S
Tack	4.7	4.9	5.3	5.5	5.0	4.8	6.2
Flow	45	44.5	44.5	44.5	45	45.5	40.5
Viscosity	34.7	37.3	43.1	45.6	40.1	35.0	107.3
Yield Value(B)	6446	6474	5854	6686	6431	6368	23760

#### 3-3-2. Inks의 유화 적성

각 시료를 잉크화하여 유화 적성을 분석한 결과 이 역시 varnishes와 결과와 유사한 경향성을 가지는 것을 알 수 있다. 다만, vegetable esters간에서 varnishes의 결과에 비

해 미세한 차이가 나는 것을 알 수 있는데 iodine value가 높은 linseed oil, soybean oil에 비해 iodine value가 낮은 rapeseed oil, palm oil의 유화율이 다소 높게 나타났다. 이는 esterification 되더라도 vegetable oils내의 free fatty acid가 잔존하여 잉크의 유화에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

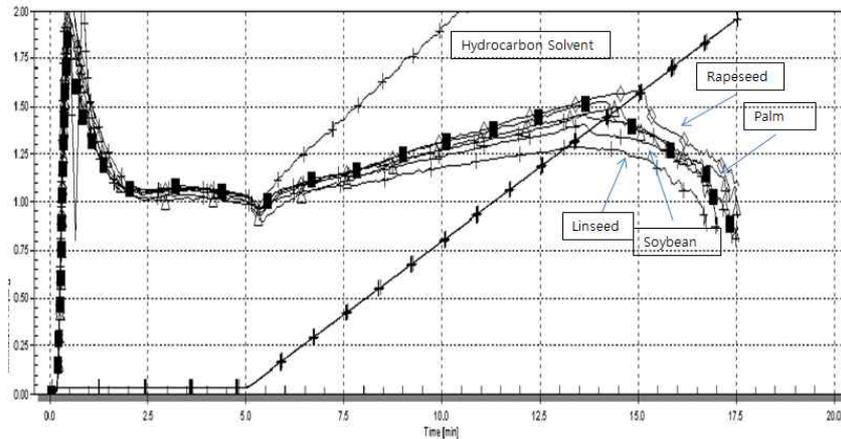


Figure 7. Torque curves of inks according to vegetable esters.

### 3-3-3. Inks의 rheology 특성

#### 3-3-3-1. Viscosity, shear stress profile curve

각 시료를 ink화 했을 때 유동학적인 특성을 파악하기 위해 shear rate에 따른 viscosity와 shear stress profile curve를 Figure 8에 나타내었다. Inks에서의 전반적인 flow 거동이 전형적인 pseudoplastic flow 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 vehicle내에 분산된 pigment간의 정전기적인 인력에 의한 thixotropy 특성이 낮은 shear rate에서 크게 작용하는 것을 알 수 있었다.

Shear rate에 따른 viscosity와 shear stress의 변화는 varnish에서의 결과와 유사하게 hydrocarbon solvent가 상당히 높게 측정되며 vegetable esters의 경우 대부분 유사한 수준이나 soybean oil, rice bran oil의 경우 다소 높은 반면 rapeseed oil, palm oil은 낮은 경향을 나타냈다. 이는 vegetable esters를 구성하고 있는 fatty acid의 비율에 따른 동점도 및 희석능의 차이로 판단되며 C16 보다 C18의 fatty acid가 증가할수록 높게 나타나는 것을 알 수 있었다.

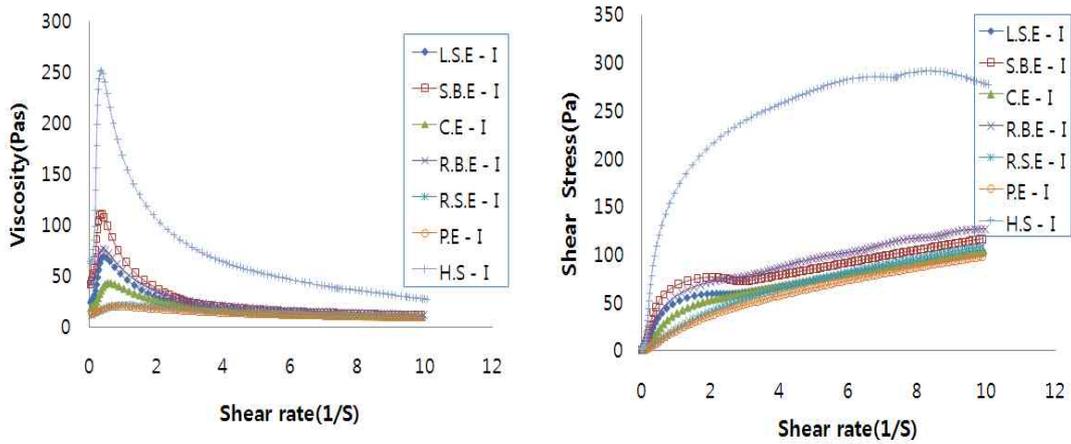


Figure 8. Viscosity, SS curves of inks according to shear rate.

### 3-3-3-2. Oscillation measurement

Figure 9의 경우 각 ink의 shear stress에 따른 elastic modulus와 viscous modulus의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 hydrocarbon solvent가 elastic modulus와 viscous modulus 모두 상당히 높은 값을 나타내었고 vegetable esters의 경우 대부분 유사한 수준이나 rice bran oil이 다소 높은 반면 palm oil이 비교적 낮은 값을 나타내었다.

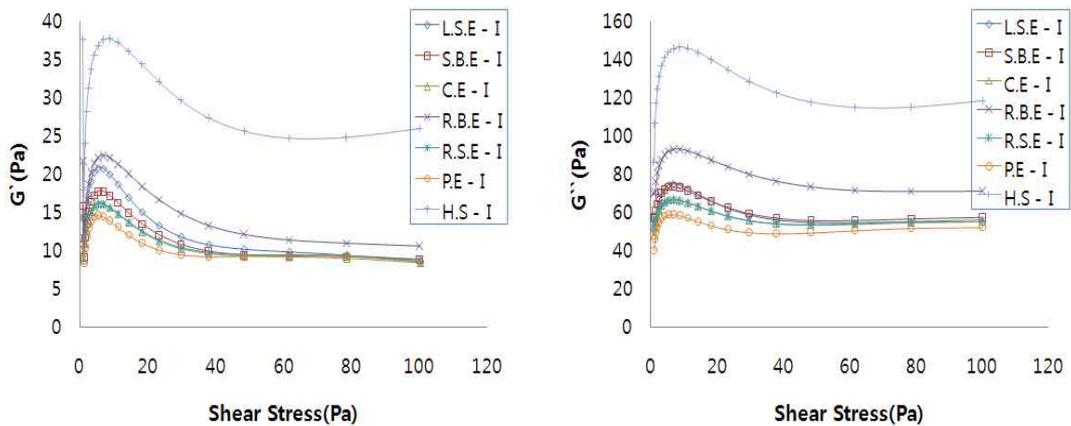


Figure 9. Storage and loss modulus curves of inks according to shear stress.

Figure 10의 경우 각 ink의 frequency에 따른 elastic modulus와 viscous modulus의 변화를 나타내었다. 이 경우도 그림에서 보는 바와 같이 elastic modulus와 viscous

modulus의 경우 hydrocarbon solvent는 높은 값을 나타내었고 vegetable esters의 경우 대부분 유사한 수준이나 rice bran oil이 다소 높은 반면 palm oil이 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

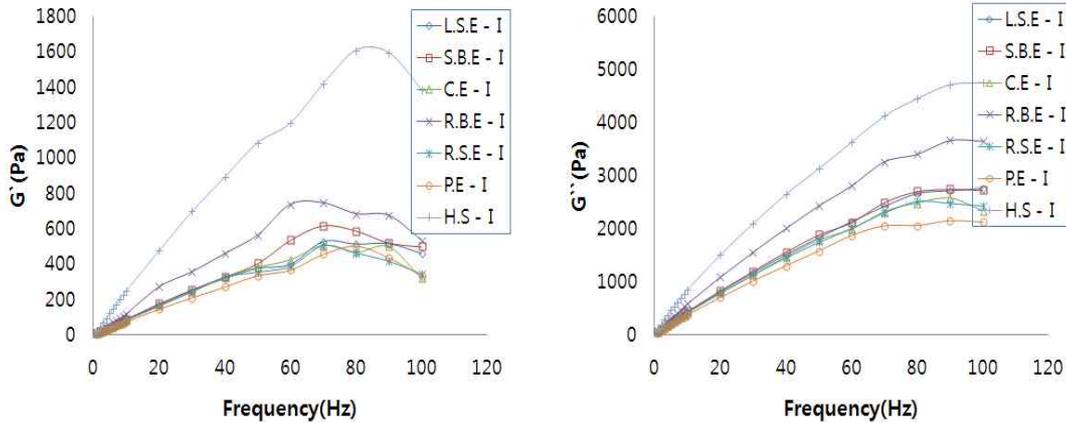


Figure 10. Storage and loss modulus curves of inks according to frequency.

### 3-4. Vegetable oils에 따른 ink의 인쇄 적성 변화

#### 3-4-4-1. Ink film thickness에 따른 density, gloss 변화

각 인쇄 적성을 분석하기 위해 먼저 ink film thickness에 따른 density 변화를 측정된 결과 Figure 11과 같이 hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters를 사용한 잉크의 전이성 및 density가 상당히 높다는 것을 알 수 있다. 다만, vegetable esters에 따라서는 density가 크게 차이가 나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

또한 Figure 12와 같이 Ink film thickness에 따른 gloss 변화도 density와 거의 유사한 결과를 나타내는데 다만, iodine value가 낮은 rapeseed oil, palm oil이 iodine value가 높은 linseed oil, soybean oil에 비해 gloss가 다소 높은 경향을 나타내었다. 이는 인쇄 직 후 피인쇄체 상에 ink film이 형성될 때 rapeseed oil, palm oil은 높은 유동점에 의해 상대적으로 빠르게 균일한 도막을 형성하는 것으로 판단된다.

#### 3-4-4-2. 시간에 따른 gloss 변화

각 시료의 시간에 따른 gloss를 측정된 결과 Figure 13과 같이 거의 모두 유사한 경향성을 나타내었다. 다만, 시료간의 차이를 분석해 보면 IFT에 따른 gloss결과와 유사하게 hydrocarbon solvent는 상당히 낮게 측정되었고 vegetable esters간에서는 iodine value가 낮은 oils가 전반적으로 높게 측정되었다.

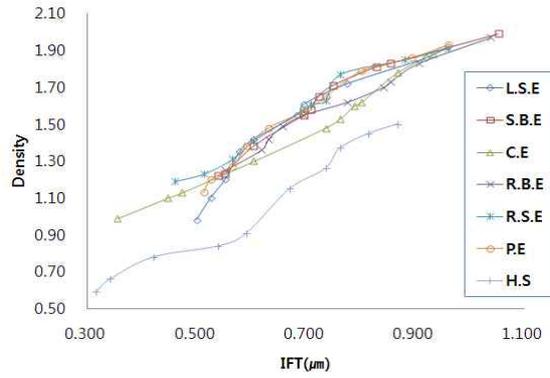


Figure 11. IFT VS density of inks according to vegetable esters.

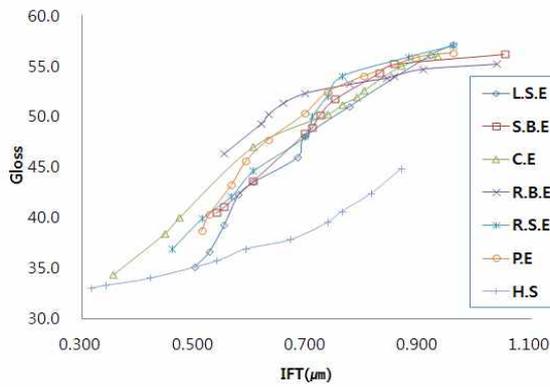


Figure 12. IFT VS gloss of inks according to vegetable esters.

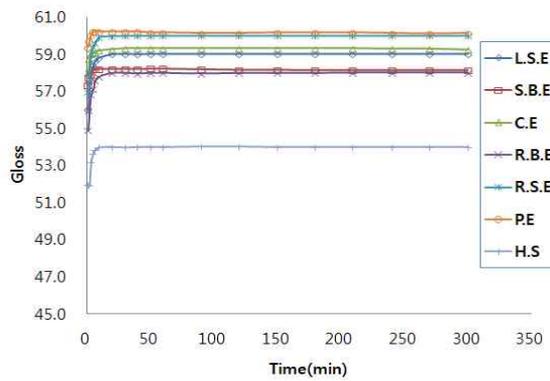


Figure 13. Variation of gloss according to times.

### 3-4-4-3. Setting times, drying times, rub resistance

각 시료의 setting times를 측정한 결과 Table 10과 같이 hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters이 상당히 빨랐고 전반적으로 iodine value가 높을수록 setting times가 빠르게 나타났다.

또한 drying times를 측정한 결과 hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters이 상당히 늦었고 iodine value와는 별개의 차이를 나타내었다. 이는 vegetable esters를 사용한 잉크의 경우 iodine value에 의한 산화중합보다는 휘발성 차이에 의한 건조의 영향을 더 받는 것으로 판단된다.

Rub resistance를 측정한 결과 hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters가 상당히 양호하였고 iodine value가 높을수록 다소 양호한 결과를 나타내었다.

Table 10. Printing Properties of Inks according to Vegetable Ester

	L.S.E	S.B.E	C.E	R.B.E	R.S.E	P.E	H.S
Setting Times(Sec)	15	15	18	18	21	18	24
Drying Times(hr)	56	62	49	56	45	38	8
Rub Resistance	5.0	4.5	5.0	6.0	6.5	6.0	8.5

\* Rub Resistance( 1.0: Good ↔ 10.0: Bad)

## 4. 결 론

본 연구에서 vegetable oil esters에 따른 varnish와 잉크의 물성과 인쇄적성에 대해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Vegetable oils의 iodine value가 낮을수록 esterification 후의 산가와 색수의 감소 폭이 크게 나타났다.
2. Hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters의 cloud point가 상당히 낮게 나타남을 확인할 수 있었다.
3. Vegetable esters의 고용해성에 의해 varnish, 잉크화시 tack 대비 viscosity 및 yield value가 상당히 낮았고 vegetable esters의 포화 지방산 함량이 증가할수록 유동점이 높아져 varnish, 잉크에서의 yield value를 증가시키는 것을 확인할 수 있었다.

4. Hydrocarbon solvent에 비해 vegetable esters를 사용한 varnish, 잉크의 유화 적성이 양호하다는 것을 확인 할 수 있었다.
5. Vegetable esters의 고용해성에 의해 varnish와 잉크의 shear stress 및 viscosity profile curve는 hydrocarbon solvent에 비해 상당히 낮았고 vegetable esters간에 서는 지방산 구성에 따른 차이를 확인할 수 있었다.
6. Varnish와 잉크의 shear stress, frequency에 따른 viscous modulus( $G''$ )와 elastic modulus( $G'$ ) 역시 vegetable esters가 hydrocarbon solvent에 비해 상당히 낮았고 지방산 구성에 따른 차이를 확인할 수 있었다.
7. IGT에 의한 인쇄 적성 연구에 의해 vegetable esters를 사용한 varnish, 잉크가 전이성 density, gloss면에서 우수하다는 확인 할 수 있었다.
8. Iodine value가 낮은 oils를 사용한 vegetable esters일수록 gloss는 양호한 반면 setting time은 늦고 rub resistance가 다소 약하게 나타났다.

## 참고 문헌

- 1) SICPA, "Green Inks for all color", Offset printing International Symposium in Zagreb/Croatia, pp.1 ~3(2003).
- 2) A. S. McCourt, "VOC emission reduction for the printing industry", Printing Industries Association of Australia(1999).
- 3) T. C. Vogel "Tools to Guide Low VOC Ink Vehicle Selection", TAGA Proceeding, pp.299 ~313(1993).
- 4) SICPA, "Green Inks for all color", Offset printing International Symposium in Zagreb/Croatia. pp.5 ~12(2003).
- 5) Boris Fuchs and Eva Wallstrom, "Vegetable Oil Based News inks and Their Printability Properties and Deinkability", TAGA Proceeding, pp.433~463(1991).
- 6) S. Z. Erhan and M. O. Bagby, "Vegetable Oil-Based Vehicles, News Ink Formulations And Their Properties", TAGA Proceeding, pp.409 ~425(1992).
- 7) S. Z. Erhan and M. O. Bagby, "Biodegradation of News Ink Vehicles", TAGA Proceeding, pp.314 ~326(1993).
- 8) S. Z. Erhan and M. O. Bagby, "Biodegradation of News Ink and Effect of Pigment on News Ink Vehicles Degradation", TAGA Proceeding, pp.313~323 (1994).
- 9) T. J. Pennaz, "The Development of a VOC-Free Lithographic Printing System",

- TAGA Proceeding, pp.324 ~ 338(1994).
- 10) A. S. Roy and M. Bhattachjee, "Development of Mineral oil Free offset Printing Ink Using Vegetable oil Esters", *J. of Oleo Science*, pp.623~628(2007).
  - 11) C. S. Jung and J. I. Dong, "Oxidation Characteristics of Biodiesel and Its Blend Fuel I", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. **18**, no. 3, pp.284~290(2007).
  - 12) S. S. Kim and K. H. Kim, "Current Status of Policy and Market for Biodiesel in Korea", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. **18**, no. 5, pp.401~406(2007).
  - 13) H. Nouredini and D. Zhu, " Kinetics Study on Transesterification of Soybean oils", *JAOCS*, vol. **74**, no. 11, pp.1457~1463(1997).
  - 14) H. Nouredini, "A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids", *JAOCS*, vol. **745**, no. 12(1998).
  - 15) Y. K. Lim, D. K. Kim, and E. S. Yim, "Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oil and Their Characteristics in Low Temperature", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. **20**, no. 2, pp.208~212(2009).
  - 16) Y. K. Lim, S. C. Shin, and E. S. Yim, "The Effective Product Method of Biodiesel", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, vol. **19**, no. 2, pp.137 ~ 144(2008).
  - 17) S. F. Cheng, Y. M. Choo, A. N. Ma and C. H. Chuah, " Kinetics Study on Transesterification of Palm oils" , *J. of Oil Palm Research* vol. **16**, no. 2, pp.19~29(2004).
  - 18) K. W. Lee, J. X. Yu, J. H. Mei, Li Yan, Y. W. kim, and K. W. Chung " A Kinetics Study on Transesterification of Glyceryl Monooleate and Soybean Used Frying Oil to Biodiesel" *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. **13**, no. 5, pp.799~ 807(2007).