

그라비어 잉크산업 동향 (I)

박영식/(주)삼성잉크 전무이사
한국포장기술인협의회 부회장

그라비어 잉크는 실린더의 특성을 어떻게 살려주느냐에 따라 인쇄 품질이 결정된다. 그라비어 잉크는 기본적으로 색채를 부여하는 착색제와 Vehicle로 구성되어 있으며, Vehicle은 Binder와 Solvent으로 구분된다. 지면상 이번호에서는 그라비어 잉크의 여러 조성을 알아보고, 다음호에서는 그라비어 잉크의 기능별 분류, 후가공 기술과의 관계, 시장동향, 환경대책 등을 살펴본다.

목차

1. 머리말
2. 그라비어 잉크
 - 2-1. 그라비어 잉크 특성
 - 2-2. 그라비어 잉크 조성
 - 1) 착색제
 - 2) Vehicle
 - 3) Solvent
 - 4) 보조제 및 첨가제

1. 머리말

포장은 넓은 의미에서 인류가 의식 주를 해결하면서 일상생활에서 물품을 보존하고 분배하며 운반하고 보관하는 그 모든 것을 말한다고 할 수 있다. 따라서 인간 자신의 지능이 발달되고 지혜가 발달되어 감으로써 점차 포장이라고 하는 모든 것도 발전해 나갔다고 볼 수 있다. 인간이 외기나 광선, 열, 또는 추위로부터 자신을 보호하기 위한 행위도 '인간포장'이라고 볼 수 있다. 요컨대 짐승이나 곤충, 해충, 병원균으로부터 인간의 몸을 보호하거나 공기나 습기로부터 음식물을 보호하는 데서 원시적인 포장이 출발되었다고 하겠다. 그뒤 18세기 유럽의 산업혁명이 대량생산, 대량소비를 낳아 시장구조가 발생하여 포장이 상품으로 인정받기에 이르렀다. 즉 생산-보관-판매-운반-소비 분야에서 포장이 하나의 큰 역할을 담당하게 된 것이다.

제 2차 세계대전은 전세계적으로

물품의 대이동 및 보관에서 발생되는 재해에 대응하여 보호포장의 일대 규격화가 촉진되고 의약품, 식품, 군사 물자, 기계부품 등의 포장이 금속박, 플라스틱 제품, 코팅재료 등에 있어서 혁신적인 발전을 가져왔다. 이러한 포장의 발달과 함께 인쇄기술도 자연히 발전하여 오늘날 가열살균식품, 냉장 냉동식품 및 장기 보관할 수 있는 레토르트식품 등의 포장에 인쇄가 넓게 적용되고 있는 것을 익히 보고 있다.

인쇄 기술은 15세기 중엽 독일의 구텐베르크에 의해 활판 인쇄법이 발달함에 따라 서적 인쇄부터 시작되었다. 그 뒤 서적, 잡지, 신문, 전표, 우표, 포스터, 카탈로그 등 인쇄 용도가 확대되었고, 종이 외에 셀로판, 금속 및 플라스틱 필름 등으로 이어지는 눈부신 발전상을 보이고 있다.

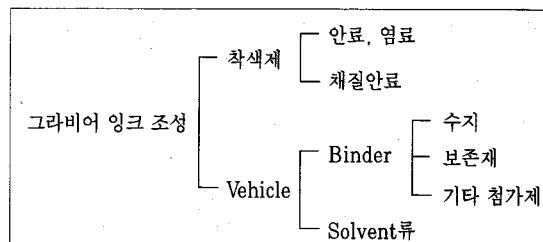
그라비어 인쇄의 역사 또한 독일에서 시작되었다. 제 1차 세계대전 당시 옵셋방식(평판) 시트 인쇄에서 그 능률을 보강하고 인쇄의 화려함을 더할 수 있는 것을 개발하게 된 것이 제판

실린더이고, 이 실린더를 부착하여 인쇄할 수 있는 인쇄기가 그라비어 인쇄기이다.

국내 그라비어 인쇄의 역사는 고작 30여년에 불과하다. 지난 1962~3년에 시작된 그라비어 인쇄는 간단한 의약포장 제품에서부터 시작된 것이다. 당시 업체로는 서울특수, 삼분인쇄, 신한인쇄, 동아인쇄 등으로 주로 알루미늄, PVC, PE 필름이 주 인쇄 대상이었다. 그 뒤로 라면이 개발되면서 그라비어 인쇄의 발전이 가속화될 수 있는 계기를 마련하였는 바 서통, 체일특수인쇄, 한신인쇄, 협성세로판, 대경인쇄, 광명듯판 등이 설비 투자를 하여 근대 한국 그라비어 인쇄 발전에 큰 기여를 하기에 이르렀다. 이후 롯데알미늄, 삼진알미늄, 대한은박지 등이 알루미늄박 생산에 기여하였고, 울촌화학, 원지산업, 유상공업, 삼민화학, 남경화학, 삼아알미늄, 삼성그

라비어, 대영화성, 제일화학 등 기타 여러 업체에서 적극적인 시설 투자, 인력투자로 기술 축적의 계기를 만들었다.

(표 2) 그라비어 잉크 조성



2. 그라비어 잉크

2-1. 그라비어 잉크 특성

그라비어 잉크는 실린더의 특성을 어떻게 잘 살려주느냐 하는 데 있다. 즉 얇게는 5~7 μ , 깊게는 약 40 μ 정도의 깊이를 이용한 잉크의 코팅이 잘 이루어져야 좋은 인쇄물이 될 수 있다. 그러므로 High solid(약 50~55%)와 Low viscosity(4호cup 약 15~40SEC)를 유지해야 인쇄적이성이 좋은 잉크가 될 수 있다. 근래 그라비어 인쇄기의 고속화 경향에 따라 이러

(표 3) 잉크 조성 예

구 분	포장용 잉크 (예 초회면계)%
착색제	안료, 염료 채질안료
Binder	수지 보조제
Solvent류	기타 첨가제
합계	100

한 필요성이 더욱 커지고 있다. 그 필요성을 좀 더 자세히 고찰하면 [그림 1]과 같다.

[그림 1]과 같이 인쇄 속도 200m/min을 기준으로 볼 때 미전이 잉크 약 20~25%, 100m/min에서 약 25~30%, 50m/min에서 약 30~35%의 미전이 잉크가 셀 속에 잔존하기 때문에 원심력에 의하여 최대 전이도를 높일 수 있는 잉크가 바로 High solid, Low viscosity이어야만 가능하다고 할 수 있다. 이것이 그라비어 잉크의 특성이라 할 수 있다.

2-2. 그라비어 잉크 조성

그라비어 잉크는 기본적으로 색채를 부여하는 착색제와 Vehicle로 구성되어 있으며, Vehicle은 Binder(수지, 보조제, 기타 첨가제)와 Solvent류로 구분된다.

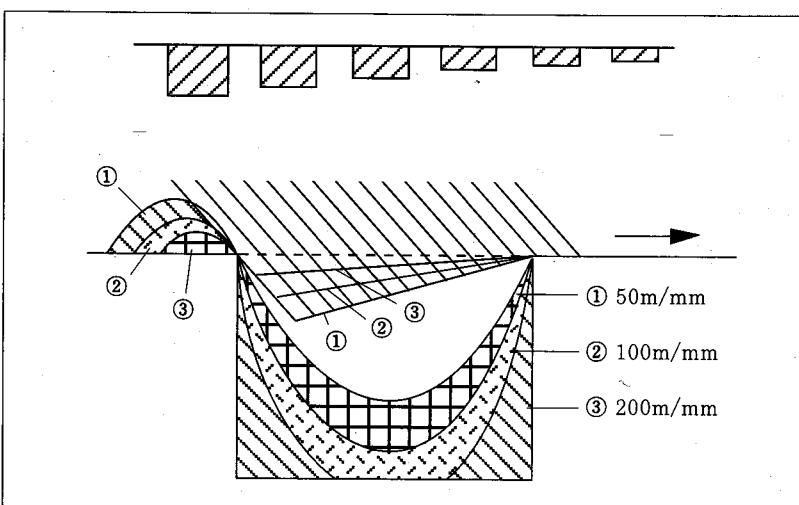
1) 착색제

일반적으로 안료는 무기화합물로 된 무기안료 및 유기화합물로 된 구성

(표 1) 잉크의 구분

구 분	그라비어 잉크	offset 잉크	flexo 잉크	screen 잉크
잉크	Liquid ink	Oil ink & 페이스트 잉크	페이스트 잉크 & Liquid 잉크	페이스트 잉크

(그림 1) 그라비어 인쇄속도와 잉크전이와의 관계



특집 포장과 인쇄

(표 4) 유기안료와 무기안료의 성질 비교

구 분	색 조	착색력	내광성	내용제성	내약품성	내열성	흡유량	비 중
유기안료	선명	크다	열세	열세	양호	열세	크다	작다
무기안료	열세	작다	우수	우수	보통	우수	작다	크다

(표 5) 흡수광의 색과 눈에 보이는 색의 관계

파장(λ)	흡수광의 색	눈에 보이는 색
4,000~4,350	자색	황녹
4,350~4,800	청	황
4,800~4,900	녹청	갈색
4,900~5,000	청녹	적
5,000~5,6000	녹	적자색
5,600~5,800	황녹	자색
5,800~5,950	황	청
5,950~6,050	갈색	녹청
6,050~7,500	적	청녹

된 유기안료로 입자상태의 화합물이다. Vehicle 중에 미세하게 분산시켜 사용하며 유동성 및 제반 물성을 조정하기 위해 체질안료도 사용한다.

주된 성질로 착색력, 은폐력, 흡유량, 비중, 입도, 분산성, 내열성, 내후성, 내용제성, 내약품성, 위생성, 전기 절연성 등이 요구되며 화학구조, 결정형, 입자경, 입도분포, 표면상태, 굴절율 등 여러 요인에 영향을 준다.

사람이 육안으로 감지할 수 있는 가시광선은 380~780mμ의 파장범위를 갖는다. 안료의 색은 그 화학구조에 따라서 가시광선을 선택적으로 흡수 반사하기 때문에 생기는 것으로 안료의 흡수되는 색과 반대하여 사람의 눈에 보이는 색 사이에는 [표 5]와 같은 관계가 있다.

그 외에 염료는 착색력이 크고 선

명하며 투명성이 우수하고, 잉크의 유동성이 좋으나 내광성, Migration, 내광성, 내약품성 및 식품위생상의 문제가 있어 점차로 안료로 대체되어 가고 있다. 이밖에 금속분 안료와 형광안료가 조금 쓰이고 있으나 지면 관계로 이 부분에 대해서는 언급을 생략한다.

2) Vehicle

그라비어 잉크로 사용되는 Vehicle 이란 잉크의 구성 요소인 착색제에 이용되는 분산매의 총칭이며, 잉크의 유동성과 건조성, 인쇄적성, 인쇄소재에 대한 접착성, 용도에 따른 인쇄 피막의 가공성 등에 영향을 미치는 요소이다.

그라비어 잉크의 Vehicle 조건으로는 수지 등이 용제에 대해 용해성이 좋고 안정한 용해 분산 상태를 가지고 양호한 인쇄적성을 유지해야 한다.

그라비어 잉크의 Vehicle로 사용되는 수지는 잉크의 종류에 따라 여러 종류가 있으나 단독으로 사용되는 경우 적으며, 거의 여러 가지를 혼합하여 사용한다. 수지에 요구되는 기능으로는 용해성, 상용성, 안료습윤성, 접착성, 피막성형성, 가소성, 불접착성, 내열성, 내후성, 내약품성, 탈용제성, 무취성, 위생성 등을 들 수 있다.

이러한 기능을 결정하는 요인은 수지의 화학구조, 즉 수지의 타입과 공중합 조성 상태, 분자량(중합도), 결정성 그라시 전이온도, 연화점, 극성, SP(Solubility Parameter), Dyne 수치 등이 있다.

수지의 종류를 간략히 나누면 다음

과 같은 것들이 있다.

① 천연수지 : Resin, Shellac, Danma 고무 등

② 합성수지 : Vinoflex, EVA, Polyamide, Maleic acid, Vinyl chloride, Vinyl acetate copolymer, Chloroprene rubber, Cyclic rubber, Meta acrylic ester, Polyester, CPP resin

③ Cellulose 계 : Nitro cellulose, Ethyl cellulose, Cellulose acetate 이들 수지를 좀더 자세히 살펴본다.

▲ Vinoflex

독일의 BASF사가 개발한 특수 수지로 비닐클로라이드와 비닐이소부틸 에테르의 공중합 수지이다. 방향족 계통 용제의 용해력이 좋고 안료의 분산력이 좋아 발색력이 양호하여 그라비어 잉크와 도료의 바인더로 많이 쓰인다. 그러나 용제의 이탈성이 비교적 떨어져 보조수지 및 첨가제로 용제의 탈취성을 둑게 특수 처방하여 저취잉크로 판매하고 있다.

▲ EVA

잉크 바인더로 사용하는 것은 VA 함량이 40~45%이다. VA 함량에 의하여 Hot melt용 접착제, 방습 Heat seal용 접착제 등으로 사용한다.

그러나 내열성, 내유성, 내한성 등에 약하며 안료의 분산성도 좋지 않고 인쇄 블록킹 발생에도 주의해야 한다.

▲ Polyamide resin

열가소성 수지 중에서 가장 광범위하게 사용되는데 처음에는 연화점이 70~80°C로 낮아 자동포장기 적성에 문제가 있으나 최근에는 첨가제의 효

과로 많이 개선되었다.

일반적으로 Polyamide 수지라 하면 에틸렌디아민과 테레프탈산의 축합체인 나일론 수지를 말하지만 이것은 결정성이 강하고 용제에 용해되지 않으므로 잉크의 바인더로는 쓰이지 않는다. 잉크용 바인더로 사용되는 수지는 불포화 지방산의 중합에 의해 얻어지는 2염기산인 다이마산과 에틸렌디아민, 에틸렌트리아민과 같은 폴리아민을 축합한 것이다. 이 수지의 용액은 저온(5°C 이하)에서 방치하면 Gel화가 생기는데, 이것은 극성이 높은 $-NH$ 와 $-CO$ 기 간에 수소 결합이 이루어져 결정화되기 때문인 것으로 생각되며, 아민가가 높은 것은 주로 에폭시 수지의 경화제로 사용된다. 이 수지는 단독용제에는 용해되지 않고 톨루엔 등의 탄화수소와 IPA와 같은 알콜과의 혼합용제에 잘 녹으며, 그라비어 잉크용으로 사용되는 것은 분자량 1,000~8,000이고 아민가, 산가가 낮고 연화점이 80~160°C이다.

다이민의 종류에 따라 탄화수소, 알콜계의 혼합용제에 용해되는 타입과 알콜가용 타입이 있다. 이 Poly amide 수지는 접착성이 좋고 광택성이 우수하기 때문에 PT 필름, 은박지, PE, PP 필름의 표쇄용 잉크로 사용된다.

▲ 염화고무

천연고무를 사염화탄소 등에 용해하여 염소가스를 주입, 66~68%의 염소 함유량을 갖게 만든 염소화 수지이다. 인쇄피막은 광택이 있으며 불연성이고 내산, 내일칼리성이 우수하며, 내열안정성은 약 150°C이다. 톨루엔, 케톤류 용제에 용해되며 종이 은박용 잉크에 사용된다.

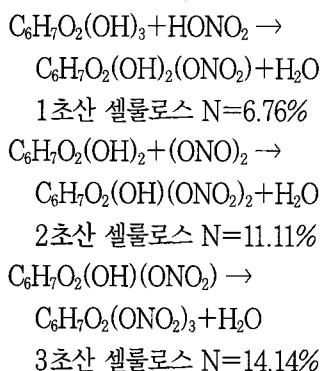
▲ 우레탄 및 이소시아네이트 관련 수지

이소시아네이트기를 이용한 우레탄 수지에는 1액형과 2액형의 두 종류가 있다. 2액형은 수산기 등의 말단 관능기 등을 소유하는 염화비닐, 폴리에스테르, 폴리에테르 폴리올 등으로 잉크를 제조하고, 인쇄시 경화제를 첨가하여 인쇄하므로 경화된 인쇄물은 내수성, 내유성, 내약품성, 내열성 등의 우수한 인쇄 피막을 형성한다.

그러나 경화제를 투입한 잉크는 자연환경 및 폐기물 처리상 매우 곤란하므로 최근에는 경화가 이루어지지 않는, 즉 Life cycle이 보통 5개월에서 1년 정도되는 잉크가 개발되어 폐기물 처리상 큰 성과를 올리고 있다.

▲ Nitro cellulose 수지

나트로 셀룰로스 수지는 그라비어 잉크의 대표적인 것으로 원료인 린다를 알킬리 증류하여 불순물을 제거한 다음 황산과 초산을 혼합산으로 에스테르화하여 얻어진다.



초산도에 따라 함유 질소분이 다르므로 허큐리스(미국)의 분류로 SS형(Spirit soluble type), RS형(Regular soluble type)으로 구분한다. SS형은 알콜에 용해되기 쉽고, RS형은 에스테르에 용해되기 쉬운 성질이 있으며, 분자량의 크기에 따라 용액의 점도 변화를 가져온다. 종이 잉크, PT 잉크, 은박 잉크에 사용된다.

3) Solvent류

Solvent는 모든 유기용제를 총괄하여 말한다. 그라비어 잉크는 타 인쇄 잉크와 달리 Liquid 잉크이기 때문에 저점도이고 속건성이며, 다량의 유기용제를 사용한다.

용제의 기능과 요구되는 제 물성을 살펴보면 다음과 같다.

▲ 잉크 중에 사용되는 수지에 대한 용해력이 우수하고 잉크에 양호한 유동성과 점성을 주며, 그 뒤에 안료의 습윤 분산을 돋고 잉크의 보존은 물론 인쇄적성, 인쇄피막의 강도, 접착강도를 유지하고 향상시키는 기능이 요구된다.

▲ 인쇄기, 특히 판상에서 안정하고 그 외에 인쇄 소재에 전이 접착한 후의 건조 속도의 조성이 용이해야 하며, 건조 후 인쇄 피막중에 용제가 잔류되어서는 안 된다. 따라서 인쇄속도, 건조기의 능력, 기후 조건에 맞는 건조성의 용제를 선택해야 한다.

▲ 인쇄작업 중에 있어서는 노동위생면, 식품포장용 등에 이용되는 경우에는 식품위생법 및 전류 용제를 생각하여 관능검사와 기계적 검사(G/C: Gas chromatography)를 잊지 말아야 한다.

다음으로 용제의 선택과 증발 속도, 비점 등에 대해 살펴본다.

① 용제 선택

그라비어 인쇄에 사용되는 용제는 보통 단독 성분으로 사용하는 경우는 별로 없고 대부분이 용해력이나 인쇄적성, 건조속도 등을 고려하여 알맞게 제조한 혼합 용제를 사용하며, 반드시 잉크의 타입과 맞는 전용 용제를 사용해야 한다. 적합하지 않은 용제를 사용하면 잉크 Gel화, 분리, 발색 불량 등이 생길 수 있다. 심하지 않은 경우 일부 용해되고 있는 것처럼 보이나 인

쇄가 되고 있는 동안에 앞에서 지적한 것 외에도 불투명, 판메임, 판가부리, 백화현상 등의 여러 사고가 발생된다.

잉크의 용해도에 따라 용제를 ▲진용제 ▲조용제 ▲불용제로 분류한다.

- 진용제 : 대상 수지를 잘 용해하는 용제

- 조용제 : 단독으로 잘 녹여주지는 못하지만 희석은 가능한 용제. 진용제와 혼합하여 용해력을 증대시키고 용제 이탈성을 향상시키는 중요한 역할을 할 수도 있다.

- 불용제 : 전혀 용해력도 없고 희석도 불가능한 용제.

타입별로 예를 들면 다음과 같다.

▲ Vinflex 타입 잉크

진용제 : 탄화수소, 케톤류

조용제 : 에스테르류

불용제 : 알콜류

▲ 초화면 타입 잉크

진용제 : 에스테르류, 케톤류

조용제 : 탄화수소류

불용제 : 알콜류

▲ Polyamide 타입 잉크

진용제 : 탄화수소류, 알콜

조용제 : 탄화수소류, 알콜

불용제 : 케톤류, 에스테르류

② 용제의 증발 속도

증발 속도는 용제를 선택하는 데 가장 중요한 요소로서 인쇄조건에 맞는 건조속도를 조절할 필요가 있다.

특히 혼합 용제를 사용하는 경우에는 용제 밸런스의 변화에 주의하지 않으면 경시 안정성이 없어져 Blushing, Souring의 원인이 된다.

용제 증발 속도는 다음과 같은 요인에 의한다.

- 용제의 분자량, 증기압, 증발점열
- 분자의 회합(會合)
- 증기의 비중
- 수지의 종류 및 빛 Grade

(표 6) 용제의 상대증발속도표

구 분	비점(°C)	상대증발속도(계산치)	증발속도(실측치)
아세톤	56.2	875	720
메탄올	64.7	285	370
초산에틸	77	565	525
에탄올	78	196	203
MEK	79.6	462	465
IPA	82.3	194	205
톨루엔	110.6	178	195

- 잉크 및 외기 온도
- 온도, 풍속, 풍향
- 용제 이탈성 등

(3) 용제의 비점과 증발 속도

일반적으로 비점이 낮을수록 증발 속도는 커지나 반드시 상관관계가 있는 것은 아니고 오히려 증발 속도보다는 상대증발속도 쪽이 더 상관관계가 있다.

(상대증발속도=용제의 분자량×용제의 증기압)

한 보조제로서는 수지의 가소성을 주어 접착성을 올리기 위한 가소제가 있으며, 그것을 수지와의 상용성, 가소화 효율, 저휘발성, 저온 유연성, 내열성, 내광성, 위생성 등이 요구된다.

또한 인쇄피막에 내마찰성과 활성을 주기 위한 활제가 있으며 이것은 파라핀 왁스, 저분자량 폴리에틸렌 등의 탄화수소, 지방산계, 지방산 아마이드계, 지방산 에스테르계, 고급지방산 알콜계, 금속비누 등이 분산 또는 용해된 형태로 이용되고 있다.

인쇄적성 부여제로는 소포제로서 알콜계, 지방산 및 지방산 에스테르계, 아마이드계, 인산에스테르계, 실리콘 오일계가 이용된다. 인쇄중의 정전기에 의한 전이방해를 방지하기 위해 정전기 방지제로서 음이온, 양이온, 비이온, 양성 활성제 등이 이용되는데 소량의 첨가에 의해 그 대전 효과가 크다. 이 밖에도 침전방지제로써 분자량이 많은 실리카류를 사용할 수 있다.

4) 보조제 및 첨가제

착색제, 수지 용제를 주 원료로 하는 그라비어 잉크에 첨가하는 것으로 그 기능의 유지 및 향상을 꾀하기 위한 것을 보조제라고 칭하며, 잉크의 보존성, 안정성, 인쇄적성, 인쇄피막의 물성 및 가공적성 향상 등의 기능을 갖는다.

잉크의 안정성 부여를 목적으로 하는 보조제는 분산성을 향상시키는 계면활성제가 있고, 이것을 양이온·음이온·양성 비이온계의 네 가지로 구분한다.

수지류의 자외선과 열 등에 의한 열화를 방지하기 위한 안정제로는 금속비누 페놀, 스루피트, 호스파이트계의 산화방지제, 벤조페논, 트라이졸아크릴레이트계의 자외선 흡수제, 에폭시 화합물계의 등이 이용된다.

인쇄피막의 강도를 향상시키기 위

다음호에는 ■그라비어 잉크의 기능별 분류 ■잉크와 후기공 관계의 기술적 고찰 ■국내 그라비어 잉크 메이커 현황 및 시장 동향 ■저취, 범용성, 수용성 잉크 개발 및 환경대응 동향 등에 대한 내용이 이어집니다(편집자).