

## 중금속 저감 플렉소 잉크 개발 연구

### Study on development of heavy metal - reduced flexography inks

김진우, 이학래, 윤혜정

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부

#### 1. 서론

이전 연구를 통해 지류 포장지 내 중금속 발생 원인은 인쇄 잉크가 주요 원인임을 확인 하였다. 또, 모든 잉크에서 중금속이 발생된 것이 아니라 특정 잉크에서 중금속이 발생함을 확인하였고 이는 주로 발색제로 사용되는 특정 유기 안료로부터 발생됨을 확인하였다<sup>1)</sup>. 본 연구에서는 이전 연구에서 주요 중금속 유발 잉크로 밝혀진 violet과 pink의 중금속 저감 잉크를 개발 하고자 하였으며, 이를 위해 중금속 저감 안료를 발굴 하여 잉크를 제조하고 이를 인쇄하여 색 특성을 비교 평가하였다. 또 중금속 저감 잉크 기술 개발 과정 중 중금속 저감에는 유효하나 색 특성 측면에서 적합하지 않은 안료에 대해서는 조색배합을 통해 이를 개선하는 방안을 연구 하였으며, 이에 대한 인쇄 후 색 특성 평가 분석을 통해 중금속 저감 잉크 기술 개발의 방안을 모색하고자 하였다<sup>2), 3)</sup>.

#### 2. 재료 및 방법

##### 2.1 잉크제조

###### 2.1.1 안료의 선정

중금속 함량이 극단적으로 다른 안료를 발색제로 하여 잉크를 제조하였다. Table 1은 실험에 사용된 안료의 중금속 함량을 나타내고 있다. 중금속의 함량은 ICP-AES를 이용 하였으며, 이때 각 중금속에 따라 적용된 파장은 Table 2와 같다. 실험에 사용된 잉크는 기존 잉크 제조 recipe에 의거하여 제조하였으며, 비교 평가를 위해 동일 색상의 잉크에 대해서는 동일한 조건 및 recipe를 적용 하였다. Table 3은 제조된 잉크의 기초 물성을 나타내고 있다.

Table 1. Heavy metal content in organic pigments<sup>1)</sup>

Organic pigment		Pb	Cd	Cr	As	Se	Ba	Sb
Violet	V-A	< 4	0	< 5	< 1	< 1	< 5	0
	V-B	50,000 <	20 - 30	< 300	< 300	2,000 <	100 <	100 <
Pink	P-A	0	5 - 10	30-40	900 <	20-30	30-35	0
	P-B	5,000 <	15-20	60-70	1,300 <	240 <	150 <	0

Table 2. Wavelengths for detecting heavy metals by ICP-AES<sup>1)</sup>

Metals	Wavelength, nm
Pb	217.000
Cd	228.802
Cr (Total)	267.716
As	188.979
Se	196.026
Ba	233.527
Sb	206.836

Table 3. Properties of violet and pink inks

Flexography ink		Solid content, %	Surface tension, mN/m	Viscosity, cPs
Violet	V-A 적용	42.3	32.1	36.6
	V-B 적용	41.4	31.2	40.5
Pink	P-A 적용	40.8	32.6	42.9
	P-B 적용	40.7	32.5	42.3

\* Surface tension and viscosity were measured at 22°C

### 2.1.2 조색 배합 적용

중금속 저감 잉크 개발을 위한 추가 방안으로 중금속 함량이 적은 잉크를 이용한 조색 배합을 통해 중금속 저감 잉크를 개발하는 방법을 모색 하였다. 이는 중금속이 함유량이 낮은 잉크를 이용함으로써 중금속 저감 안료 발굴이 어려운 상황에서 중금속 저감 잉크를 개발하기 위함이다. 본 연구에서는 중금속 발생 주요 잉크인 violet잉크를 대상으로 조색 배합을 수행 하였고 조색 배합에 사용된 잉크로는 중금속 함량이 낮은 pink ink (P-A)와 cyan 잉크를 사용하였다. 조색 배합된 violet 잉크는 인쇄 후 V-B 안료로 제조된 violet 잉크와 색 특성 비교를 통해 평가 되었다. 조색 배합으로 사용된 cyan 잉크는 C.I. No. PB 15 : 3의 안료로 제조되었으며, Table 4는 cyan 잉크에 사용된 유기 안료의 중금속 함량을 나타내고 있고 Table 5는 제조된 cyan 잉크의 기본 물성을 나타내고 있다.

Table 4. Heavy metal content in organic pigment (PB15:3)<sup>1)</sup>

Organic pigment (Cyan)	Pb	Cd	Cr <sup>6</sup>	As	Se	Ba	Sb
PB 15:3	0	0	< 1.0	< 4	< 2	< 2	< 10

Table 5. Properties of cyan inks

C.I. No. PB 15:3	Solid content, %	Surface tension, mN/m	Viscosity, cPs
Cyan Flexography Ink	41.7	30.3	83.3

\* Surface tension and viscosity were measured at 23°C

### 2.2 피인쇄체 및 인쇄 조건

본 연구에서는 피 인쇄체로서 평량 230 g/m<sup>2</sup> 의 duplex board를 이용하였다. Table 6 은 duplex board의 기본 물성을 나타내고 있다. 인쇄 장비로는 플렉소 잉크 인쇄 시험기인 IGT사의 IGT-F1을 이용하였으며, 사용된 anilox disc는 LPI가 200 line/inch 이며 print volume이 8.5 ml/m<sup>2</sup>인 것을 이용하였다. Table 7은 인쇄 조건을 나타내고 있다.

Table 6. Properties of printing substrate

	Bendtsen, ml/min	PPS, $\mu\text{m}$	Cobb, $\text{g/m}^2$ (60 sec)	Thickness, $\mu\text{m}$	Density, $\text{g/cm}^3$	Bulk, $\text{cm}^3/\text{g}$
Duplex board	31	1.9	52	288	0.83	1.21

Table 7. Printing condition on IGT - F1 Printability tester

• Anilox Force : 200 N	• Revolution of Transfer Roll : 2 Times
• Printing Force : 100 N	• Revolution of Anilox disc : 2 Times
• Printing Speed: 0.5 m/sec	• Added ink volume : 0.25 ml

### 2.3 측정 장비 및 측정 조건

실험 방법은 densitometer를 이용한  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ , 각 성분의  $\Delta$ print density (M, C, Y) 그리고  $\Delta E_{*ab}$  (Color difference)를 측정하여 각 잉크의 인쇄 후 색 특성을 비교하였다. Table 8은 densitometer의 측정 조건을 나타내고 있으며, Table 9는 white base로 사용된 물질 및 substrate의 L,  $a^*$ ,  $b^*$  기본 값을 나타내고 있다.

Table 8. Measurement condition of  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta$ Print densities, and  $\Delta E_{*ab}$

Print density	CIE L, $a^*$ , $b^*$	$\Delta E_{*ab}$ (Color difference)
• Standard method : ANSI T	• Luminant : D (50)	$\Delta E_{*ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2}$
• White Base : Paper white	• Observer angle : 2° • White base : Paper white	Using $(L_1^*, a_1^*, b_1^*)$ and $(L_2^*, a_2^*, b_2^*)$ of two colors in L, $a^*$ , $b^*$

Table 9.  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  of white base and substrate

White base (paper)				Duplex board (Absolute)		Duplex board (White base)	
Absolute		White base 설정					
$L_{\text{abs}}$	93.73	$L_{\text{pap}}$	99.96	$L_{\text{abs}}$	89.49	$L_{\text{white base}}$	95.71
$a^*_{\text{abs}}$	2.35	$a^*_{\text{pap}}$	0.01	$a^*_{\text{abs}}$	1.32	$a^*_{\text{white base}}$	0.06
$b^*_{\text{abs}}$	-11.18	$b^*_{\text{pap}}$	-0.05	$b^*_{\text{abs}}$	-4.44	$b^*_{\text{white base}}$	5.15

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Pink 잉크의 color 비교 분석

두 종류의 서로 다른 안료를 사용하여 제조된 pink 잉크의 색상은 대등하였다. 이는 pink 잉크의 경우 안료 대체를 통한 중금속 저감 잉크 개발이 가능함을 의미한다. color difference 에서 비록 2 이상의 차이를 보였으나 허용 범위를 감안하면 거의 비슷한 수준으로 판단되며, 이는 2도 이상의 망점 인쇄를 수행할 경우 육안으로 확인이 어려울 정도로 비슷할 것으로 판단된다. Fig. 1은 P-A 안료와 P-B가 적용된 잉크의  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  와  $\Delta E^*_{ab}$ 를 보여주고 있다.

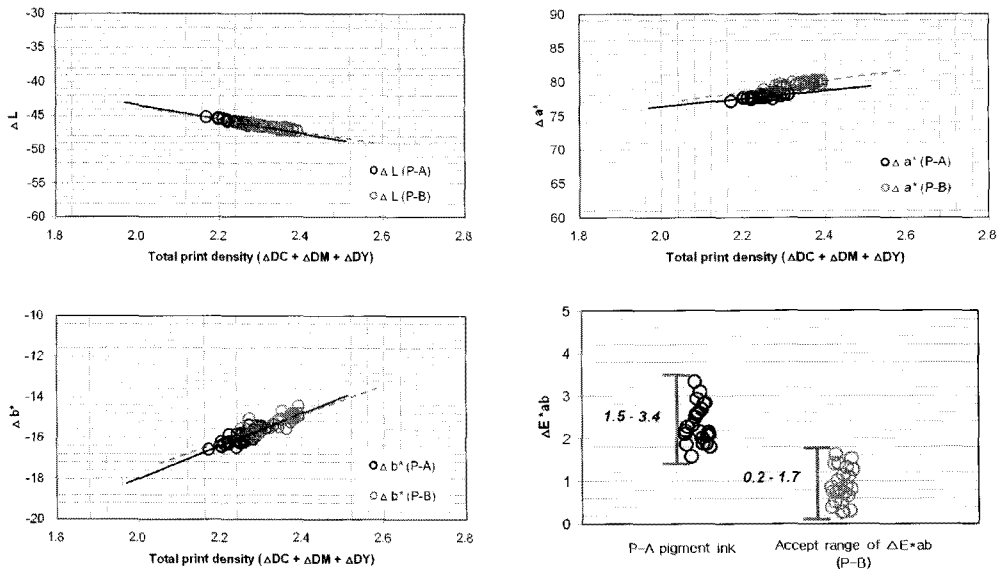


Fig. 1. Color property and color difference values of heavy metal - reduced pink ink and conventional pink ink

#### 3.2. Violet 잉크의 color 비교 분석

Violet 잉크는 서로 상이한 색상을 보임으로 인해 안료 대체를 통한 중금속 저감 잉크 개발의 어려움을 보였다. color difference 수치가 높은 차이를 보였는데, 이는 거의 다른 색으로 인지될 정도의 색상 차이를 의미한다. 이 안료는 중금속 저감 측면에서 매우 우수한 안료임에도 불구하고 색상 차에 의해 적용 측면에서의 어려움을 보였다. 중금속 저감 violet 잉크의 개발

을 위해서는 추가적인 안료 발굴 및 대등한 색상 발현을 위한 연구가 요구된다. Fig. 2는 V-A 안료 및 V-B 안료가 적용된 잉크의  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  와  $\Delta E^*_{ab}$ 를 보여주고 있다.

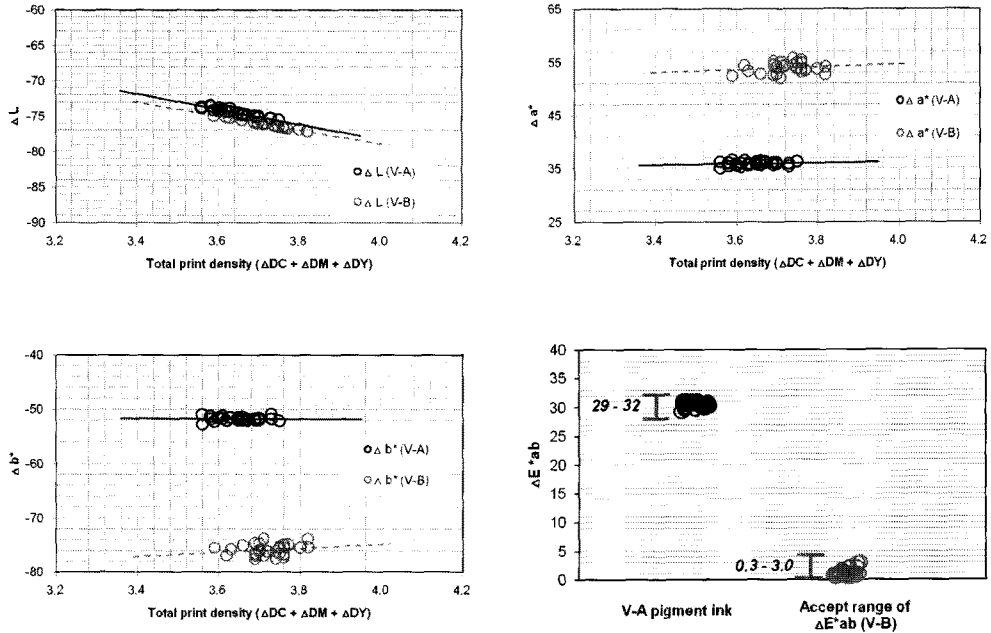


Fig. 2. Color property and color difference values between heavy metal - reduced violet ink and conventional violet ink.

### 3.3. 색 특성의 차이 원인 분석

색 특성 차이에 대한 원인을 분석하기 위해 각 잉크가 인쇄된 부분의 색 농도를 magenta, cyan, yellow의 성분을 구분하여 측정하고 차이를 분석하였다. V-B 안료로 제조된 잉크는  $\Delta D_C$ 와  $\Delta D_M$ 의 비율이 거의 1:1의 비율로 나타났으며, 이는 이상적인 violet 색상의 색 농도 비율 특성을 의미한다. 그러나 V-A 안료로 제조된 잉크는  $\Delta D_C$ 와  $\Delta D_M$ 의 비율 특성이 V-B 안료로 제조된 잉크와 달리 불균일 하고  $\Delta D_Y$ 의 비율이 높아 L값은 높지만 어둡게 보이는 특성을 보였다. 이는 V-B 안료로 제조된 잉크와 비교해서 상이한 색 특성을 가진 이유가 각 성분의 색 농도 비율 특성 차이 때문이라고 볼 수 있다. pink 잉크는 P-A 및 P-B 안료로 제조된 잉크의 색상이 서로 대등하였다. 이는 비슷한 색 농도 비율 특성을 가짐에 따라 비슷한 색 특

성을 보인 것이다. 이 결과는 비슷한 색상을 구현하기 위해서는 magenta, cyan, yellow의 3원 색의 색 농도 성분 비율 특성이 대등해야 한다는 것을 의미한다. Fig. 3은 각 잉크에 대한 magenta, cyan, yellow의 색 농도 성분 비율 특성을 나타내고 있다.

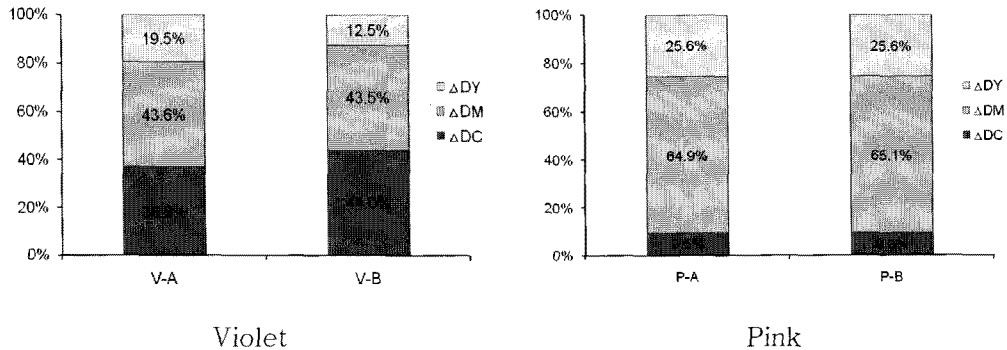


Fig. 3. Comparison of  $\Delta$ print density ratio between violet inks and pink inks

### 3.4 조색 배합을 이용한 중급속 저감 violet 잉크 제조

위에서 언급한 것처럼 색상의 발현에 있어 가장 중요한 부분은 각 잉크에 대한 magenta, cyan, yellow의 고유한 색 농도 성분 비율 특성이라 할 수 있다. 따라서 본 실험은 이러한 비율을 효과적으로 조합하여 V-B 안료로 제조된 violet 잉크에 대응하는 violet 색상을 구현하기로 하였다. Table 10은 V-B 안료로 제조된 잉크의 색 농도 성분 비율과 조색 배합에 사용된 잉크의 색 농도 성분 비율을 나타내고 있다. 조색 배합에는 *Lambert-beer equation*을 기반으로 도출된 배합 조건을 적용하였고,  $\Delta$ Total print density에 의한 보정 값을 설정하여 조색 배합 하였다. 보정 값은 인쇄 후  $\Delta$ Total print density와  $\Delta L$ 이 일정 범위 내에서 일차 함수의 성격을 띠는 것을 확인하였고 이를 통해 이전에 연구된 잉크 전이량과 print density의 관계를 바탕으로 실험에 사용된 잉크의 색 농도 차이를 통해 산출되었다<sup>5), 7)</sup>. 이러한 조건을 적용 하여 V-B로 제조된 잉크의 색 농도 성분 비율 특성과 대등하게 설정하고 조색 배합을 수행한 결과, 실제 측정 수치가 배합 조건에서 도출된 예상 수치와 대등하게 나타난 것을 확인하였다 (Table 11). 그러나 violet를 구현하기 위해 가장 중요한  $\Delta D_M$ 과  $\Delta D_C$ 간의 비율 특성은 V-B 안료로 제조된 violet 잉크와 대등하였으나,  $\Delta D_Y$  성분 차이 때문에 다른 색 특성을 나타냈다. 이는 이미 pink 잉크에서 많은  $\Delta D_Y$ 를 함유하고 있었으며, cyan Ink에서  $\Delta D_Y$  성분이 추가되면서 높은 수치의  $\Delta D_Y$ 를 보였

다. 높은  $\Delta D_Y$  수치는  $\Delta a^*$ 와  $\Delta b^*$ 의 수치의 변화를 야기하였고 V-B로 제조된 violet 잉크의  $\Delta a^*$ 와  $\Delta b^*$  보다 낮은  $\Delta a^*$ 와 높은  $\Delta b^*$ 의 변화를 보였다. 이는 조색 배합의 문제보다는 조색 배합에 사용된 각 잉크의  $\Delta D_Y$ 의 조합된 수치가 큼에 따라 발생하였으며, 대등한 색상 발현을 위해서는 조색 배합을 위한 적절한 안료 선택이 선행되어야 하는 것을 의미한다. 이들의 내용은 Figs. 4 - 5 에서 나타내고 있다.

Table 10.  $\Delta$ Print density ratio of inks used in experimental

Unit, %

	$\Delta D_C$	$\Delta D_M$	$\Delta D_Y$
<b>Measured ratio of V-B pigment ink</b>	<b>44.0</b>	<b>43.5</b>	<b>12.5</b>
Measured ratio of cyan ink	64.8	24.8	10.4
Measured ratio of P-A ink	9.5	64.9	25.6

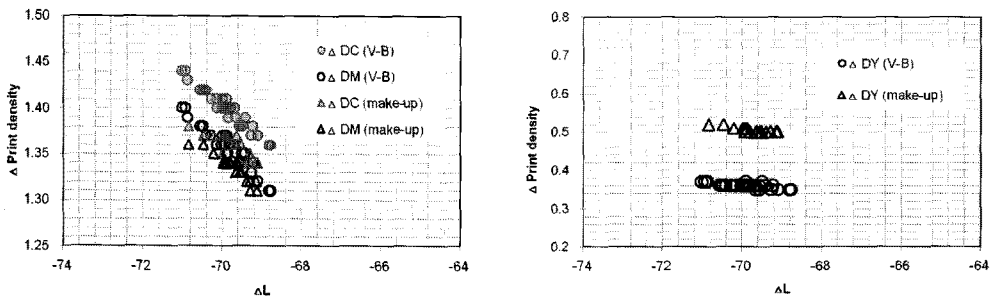


Fig. 4. Comparison of  $\Delta$ print density values (M, C, Y) between make-up violet ink and conventional violet ink.



Table 11. Comparison of  $\Delta$ print density ratio (C : M : Y) between make-up violet ink and conventional violet ink

	$\Delta D_C$	$\Delta D_M$	$\Delta D_Y$	Unit, %
<b>Measured ratio of V-B ink</b>	<b>44.0</b>	<b>43.5</b>	<b>12.5</b>	
<b>Theoretical ratio of make-up violet ink</b>	41.4	41.7	16.8	
<b>Measured ratio of make-up violet ink</b>	<b>42.4</b>	<b>41.7</b>	<b>15.8</b>	

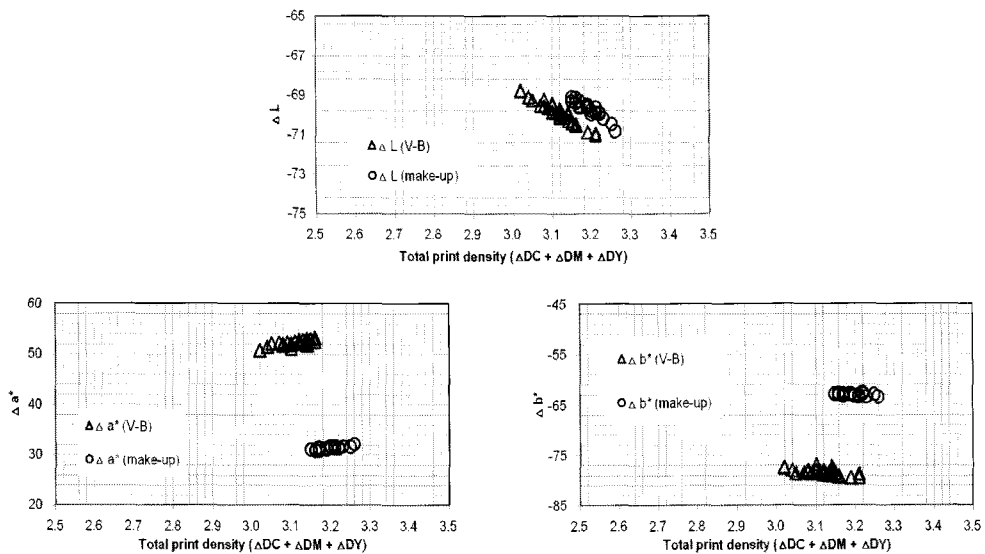


Fig. 5. Comparison of color property values between make-up violet ink and conventional violet ink.

#### 4. 결 론

1. 안료의 발굴 및 조색 배합을 통해 잉크의 중금속 함량 제어가 가능하다.
2. 잉크의 개발은 안료 발굴이 주요 핵심이며, 동일한 CAS 번호를 가진 안료 일지라도 합성 공정 및 생산자의 know-how에 의한 색상의 차이는 불가피하기 때문에 적합한 안료를 발굴하기 위해서는 색 농도 분석을 통한 색 특성 평가가 필수적이다.
3. 잉크의 색 특성은 주로 각 성분의 (magenta, cyan, yellow) 색 농도에 의해 좌우되며, 목표하는 색상에 대해 대등한 각 성분의 비율 특성을 확보하는 것이 중요하다.
4. 조색 배합을 통해서 목표하는 색상에 근접할 수 있지만 3가지의 색 농도 성분 비율 특성이 대등한 조합을 찾아야 하며, 이는 적합한 안료의 발굴을 통해 구현될 수 있다.
5. 모든 잉크가 순수한 Magenta, Cyan, Yellow의 색상을 가질 수 없고 조색 배합은 3가지의 기본 색 농도가 조합되어 발현되기 때문에 조색배합의 단계가 높을수록 어두운 색상으로 발현되므로 본 연구에서 제시한 조색 배합을 통한 색상 발현은 밝은 계통보다는 L값이 낮은 어두운 색상에 효과적으로 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 5. 사 사

본 연구는 지식 경제부에서 시행한 ‘청정생산기술개발사업’의 지원에 의해 수행되었음.

#### 6. 참고문헌

1. 이학래, 윤혜정, 김진우, 지류 포장용 인쇄잉크 및 부원료의 중금속 저감 기술 개발 연차 보고서 (1차년도), 지식경제부, 2007. 7.
2. B. Hill, Th Roger, F. W. Vorhagen, Comparative analysis of the quantization of color space on the basis of the CIELAB color-difference formula, ACM

Transactions on Graphics, 16 (2) : 109 - 154, (1997)

3. Chiranth Nataraj, Flexographic press tests to attain optimum print quality, 1995 coating conference proceedings, TAPPI press, pp. 127 - 134.
4. William P. Woods, Margaret K. Joyce, Alexandra Pekarovicova, Thomas W. Joyce, Effect of Calendering on Printability of Flexographic Printed Linerboard, 2000 Papermakers Conference Proceedings, TAPPI press.
5. 윤종태, 인쇄적성 개선에 의한 인쇄물 품질향상 방안 연구 최종 보고서, 대한 인쇄 연구소, 1998. 11.
6. Y.H. Zang and J.S. Aspler, Factors that affect the flexographic printability of linerboards, Tappi. J. 78(10) : 23 - 33.
7. The Printing Ink Manual, R. H. Leach, R. J. Pierce, (ed.), KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, Netherlands, pp. 86 - 120, (1993).