

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KETON/ALDEHİT REÇİNELERİNİN MÜREKKEP HAZIRLANMASINDA
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep KÖKNAROĞLU ARSLAN

Kimya Ana Bilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KETON/ALDEHİT REÇİNELERİNİN MÜREKKEP HAZIRLANMASINDA
KULLANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Zeynep KÖKNAROĞLU ARSLAN
(509101087)**

Kimya Ana Bilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509101087 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep KÖKNAROĞLU ARSLAN'ın, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“KETON/ALDEHİT REÇİNELERİNİN MÜREKKEP HAZIRLANMASINDA KULLANIMI”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **10 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Eşime, Anneme

ÖNSÖZ

Öncelikle, yüksek lisans çalışmalarım boyunca, bana bilgi ve deneyimiyle destek olan Prof. Dr. Nilgün KIZILCAN hocama göstermiş olduğu yoğun ilgisinden dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca, hayatımı anlamlandıran, yol arkadaşım, değerli eşim Olgun ARSLAN'a evliliğimizin ilk aylarında, tez çalışma yoğunluğumun içinde, göstermiş olduğu ilgi ve fedakârlığından ötürü çok teşekkür ederim.

Son olarak, tüm eğitim hayatım boyunca, bana gösterdikleri her türlü özveriden, vermiş oldukları her türlü maddi manevi destekten dolayı, canım annem ve babama şükranlarımı sunuyorum.

Ocak 2015

Zeynep KÖKNAROĞLU ARSLAN

Kimya Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Mürekkebin Tarihçesi.....	3
2.2 Mürekkebin İçeriği	4
2.3 Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	6
2.3.1 Tikotropi	6
2.3.2 Yapışkanlık	6
2.3.3 Viskozite	6
2.3.4 Yüzeysel parlaklık	7
2.3.5 Dayanıklılık.....	7
2.3.6 Şeffaflık ve opaklık.....	8
2.3.7 Işık haslığı	8
2.3.8 Sıcaklık direnci.....	9
2.4 Mürekkep Çeşitleri	9
2.4.1 Solvent bazlı mürekkeplerin özellikleri	9
2.4.2 Su bazlı mürekkeplerin özellikleri.....	10
2.4.3 UV mürekkeplerin özellikleri.....	10
2.5 Matbaa Mürekkeplerinin Kuruma Mekanizmaları.....	10
2.5.1 Penetrasyon	11
2.5.2 Oksidasyon-polimerizasyon.....	11
2.5.3 Evaporasyon.....	11
2.5.4 Radyasyon.....	11
2.6 Baskı Yüzeyleri	11
2.6.1 Kağıt ve karton yüzeyler	11
2.6.2 Alüminyum folyolar ve metalize filmler	13
2.6.3 Polietilen ve kaplanmamış polipropilen filmler	14
2.6.4 PVdC, PVC, poliamid filmleri	15
2.7 Baskı Çeşitleri	16
2.7.1 Tipo baskı sistemi.....	16
2.7.2 Flekso baskı sistemi.....	17
2.7.2.1 Flekso baskı kullanım alanları.....	19
2.7.2.2 Flekso baskı mürekkeplerinin özellikleri.....	19
2.7.3 Rotogravür baskı	21
2.7.3.1 Rotogravür baskı mürekkepleri	22
2.7.3.2 Rotogravür baskı kullanım alanları.....	23
2.7.4 Ofset baskı sistemi (Litografik baskı).....	23

2.7.4.1 Ofset baskı mürekkepleri.....	24
2.8 Mürekkep Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler.....	24
2.8.1 Renklendirici kısım (Pigment).....	25
2.8.2 Bağlayıcı kısım (Reçine - Yağ).....	26
2.8.3 Çözücü ve inceltici kısım (Solvent).....	27
2.8.4 Yardımcı (katkı) maddeler.....	30
2.9 Mürekkep sektöründe kullanılan reçineler.....	30
2.9.1 Karbonil grubu.....	31
2.9.2 α -Hidrojenlerin asitliği ve reaksiyonları.....	31
2.9.3 Keto-enol tautomerisi.....	31
2.9.4 Aldol kondenzasyonları.....	32
2.9.5 Bazik ortamda aldol kondenzasyonu.....	33
2.9.6 Cannizaro Reaksiyonu.....	34
2.9.7 Ketonik reçineler.....	35
2.9.7.1 Sikloheksanon-formaldehit reçinesi.....	35
2.9.7.2 Ketonik reçinelerin kopolimerleri.....	35
2.9.8 Formaldehitin aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyonları.....	35
2.9.8.1 Üre formaldehit reaksiyonları.....	36
2.9.8.2 Üre-izobutil aldehit reçineler.....	36
2.9.8.3 İki aşamalı UIF reçine sentezi.....	37
3. DENEYSEL KISIM.....	39
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....	39
3.2 Kullanılan Aletler.....	39
3.2.1 FT- IR spektrofotometresi.....	39
3.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	41
3.2.3 Glossmetre.....	42
3.2.4 Viskozimetre.....	43
3.2.5 Adezyon kuvvet Ölçer.....	44
3.2.6 K Bar.....	45
3.2.7 Çizilme test cihazı.....	46
3.3 Reçinelerin Üretimi.....	46
3.3.1 Sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFR) sentezi.....	47
3.3.2 OH tayini.....	48
3.4 Mürekkep Formülasyonunda Ticari Ketonik Reçine ile Deneysel CF	
Reçinenin Kıyaslanması.....	49
3.4.1 Reçinelerin standart mürekkep formülünde uygulanması.....	52
3.4.2 Reçinelerin solvent çözünürlük testi.....	52
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	53
4.1 Sikloheksanon Formaldehit Reçinesi.....	53
4.2 CFR ve Ticari Reçinenin Hidroksil (OH) Tayini.....	53
4.3 Reçinelerin FT-IR Sonuçları.....	54
4.4 CFR nin NMR Sonuçları.....	55
4.5 Ticari ve Sentezlenen Reçinenin DSC Sonuçları.....	56
4.6 Laropal A 81 FT-IR ve NMR Sonuçları.....	57
4.7 Mürekkep ve Vernik Hazırlanması.....	59
4.7.1 Vernik test sonuçları.....	59
4.7.2 Mürekkep test sonuçları.....	60
5. SONUÇLAR.....	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	73

KISALTMALAR

CF-R	: Sikloheksanon-formaldehit reçinesi
NC	: Nitro Selüloz
PVdC	: Polivinilidenklorür
OPP	: Oriyent Polipropilen
CPMA	: Amerikan Pigment Üreticileri Birliği
VCM	: Vinil Klorür Monomeri
PDMS	: Polidimetil Siloksan
UIF	: Üre-İzobütiral Aldehit
MEKF	: Metil etil keton formaldehit
PA	: Polyamid
IPA	: IzoPropil Alkol

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Mürekkep bileşenleri.....	5
Çizelge 2.2 : Kağıt ve karton yüzey için standart su bazlı mürekkep fonksiyonu.	12
Çizelge 2.3 : Kağıt ve karton yüzey için standart solvent bazlı mürekkep formülasyonu.	12
Çizelge 2.4 : Alüminyum ve metalize yüzey için standart solvent bazlı mürekkep formülasyonu.	13
Çizelge 2.5 : PE ve PP yüzey için standart alkol çözünürlüklü PA mürekkep formülasyonu.	15
Çizelge 2.6 : CMYK mürekkepleri- 4 pigment listesi.....	25
Çizelge 2.7 : Solventlerin kaynama noktası, buhar basıncı ve buharlaşma hızı.	28
Çizelge 2.8 : Polarite ve yüzey gerilimi.....	29
Çizelge 3.1 : Mürekkep formülasyonu 1.....	50
Çizelge 3.2 : Mürekkep formülasyonu 2.....	51
Çizelge 3.3 : NC vernik formülasyonu.	51
Çizelge 3.4 : Ticari reçine ve deneysel CFR vernik formülasyonu.....	52
Çizelge 4.1 : Vernik test sonuçları.	59
Çizelge 4.2 : PA mürekkep test sonuçları.....	61
Çizelge 4.3 : NC mürekkep test sonuçları.....	62
Çizelge 4.4 : Laropal A 81 ve diğer reçinelerin PA mürekkepteki reçine test sonuçları.....	63

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Viskozi metre çeşitleri ve standartları.....	7
Şekil 2.2 : Genel olarak folyonun yapısı.....	16
Şekil 2.3 : Flekso baskı sistemi şeması.....	18
Şekil 2.4 : Rotogravür baskı sistemi şeması.....	22
Şekil 2.5 : Ofset baskı sistemi şeması.....	24
Şekil 3.1 : Taramalı IR spektrofotometresi.....	40
Şekil 3.2 : Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	41
Şekil 3.3 : Glossmetre.....	43
Şekil 3.4 : Ford viskozite cup ve menfez çeşitleri.....	43
Şekil 3.5 : Adhezyon test sonuçları sınıflandırılması.....	44
Şekil 3.6 : K bar şekilleri.....	45
Şekil 3.7 : Çizilme testi cihazı.....	46
Şekil 3.8 : Üç boyunlu reaktör.....	48
Şekil 4.1 : Deneysel sikloheksanon formaldehit reçinesinin FT-IR spektrumu.....	54
Şekil 4.2 : Ticari ketonik reçine'nin FT-IR eğrisi.....	54
Şekil 4.3 : Sikloheksanon formaldehit reçinesinin ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.4 : Ticari ve deneysel CFR DSC termogramı.....	57
Şekil 4.5 : Laropal A 81 ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.6 : Laropal A 81 reçine'nin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.7 : Poliamid reçine esaslı mürekkepte deneysel ve UK 100 reçinenin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.8 : Nitro selüloz esaslı mürekkepte deneysel ve UK 100 reçinenin karşılaştırılması.....	61
Şekil 4.9 : Poli amid esaslı mürekkepte Laropal A81, deneysel ve UK 100 reçinenin karşılaştırılması.....	62

KETON/ALDEHİT REÇİNELERİNİN MÜREKKEP HAZIRLANMASINDA KULLANIMI

ÖZET

Bu çalışmada Türkiye ve Dünyada flekso ve rotogravür baskı sistemlerinde kullanılan solvent bazlı matbaa mürekkeplerinin ham maddelerinden olan, ticari kodla satılan ancak kimyasal yapısı bilinmeyen ketonik reçinenin NMR, FT-IR, DSC analizleri yapıldı.

Elde edilen sonuçlara göre siklohekzanon formaldehit reçinenin özelliklerine benzerlik gösterdiği anlaşılmıştır. Siklohekzanon formaldehit reçinesi sentezlendi. Sentezlenen siklohekzanon formaldehit reçinenin FT-IR, NMR analizleri yapılmıştır.

Mürekkep ve boya endüstrisinde ketonik reçine ile parlaklık, adhezyon, pigment ıslatıcılığı gibi alanlarda paralel görevde kullanılan teknik bilgi formunda aldehit reçine olduğu belirtilen Laropal A81'in NMR ve FT-IR analizleri yapılarak, laboratuarda sentezlediği siklohekzanon formaldehit reçinesi ve ticari olarak satışı yapılan ketonik reçineden mürekkep verniği ve mürekkep hazırlanmış ve standart testleri yapılarak performans karşılaştırılmaları yapılmıştır.

Reçinelerin mürekkep üretiminde kullanılabilmesi için baskı sistemine uygun özellik gösterebilmeleri gerekmektedir. Bunun için reçinelerin çeşitli solventlerde çözünmesi incelenmiştir. Ayrıca, vernik testinde, %50lik reçine ve Izo propil alkol çözeltileri hazırlanarak, çözünürlük hızları incelenmiştir. Hazırlanan verniklerin ASTM standartlarına göre, D1200-10 viskozite, D523 parlaklık, F 2496 çizilme, D3359-97 adhezyon testleri yapılmıştır.

Solvent bazlı flekso ve rotogravür mürekkeplerinde ana bağlayıcı olarak Nitro selüloz (NC) veya poliamid (PA) reçine kullanılır. Keton aldehit reçineleri performans artırıcı katkı reçinesi olarak kullanılır. Laropal A 81'in mürekkep formülasyonunda ticari ketonik reçine ve deneysel olarak üretilen CFR ile kıyaslaması yapılırken, poliamid bazlı mürekkepler tercih edilmiştir. ASTM standartlarına göre, adezyon, viskozite, çizilme ve parlaklık testleri yapılmıştır.

Sonuç olarak, ticari olarak ülkemizde mürekkep sektöründe tüketilen UK 100/500 keton reçinenin, siklohekzanon formaldehit reçine olduğu tespit edilmiştir. Üretilen CFR 'nin endüstriyel analizlerinde, ticari reçine ile viskozite dışında farklılık olmadığı tespit edilmiştir. Sentezlenen reçine, viskozite düşüklüğünden dolayı, daha çok flekso baskı sırasında mürekkep viskozitesini düşürücü amaçla kullanılan vernik üretimi için uygundur. Diğer yandan Laropal A 81'in ketonik reçineye göre çizilme direncinin daha iyi, parlaklığının ve viskozitenin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Böylece, sentezlediğimiz ketonik reçinenin ve piyasadaki rakiplerinin solvent bazlı flekso mürekkeplerindeki görev ve fonksiyonları incelenmiştir.

USE OF KETON/ALDEHYDE RESINS FOR INK PREPARATION

SUMMARY

Packaging and ink industries are interested in each other. Innovations in the packaging industry affect the production of ink and printing directly. In our country, ink production is developing with the packaging industry. Packaging is the technology of enclosing or protecting products for distribution, storage, sale, and use. Packaging also refers to the process of design, evaluation, and production of packages. It can be described as a coordinated system of preparing goods for transport, warehousing, logistics, sale, and end use which contains, protects, preserves, transports, informs, and sells. In many countries it is fully integrated into government, business, institutional, industrial, and personal use. On the other hand, printing is a process for reproducing text and images using a master form or template. The earliest examples include cylinder seals and other objects such as the Cyrus Cylinder and the Cylinders of Nabonidus. The earliest known form of woodblock printing came from China dating to before 220 A.D. Later developments in printing include the movable type, first developed by Bi Sheng in China. The printing press, a more efficient printing process for western languages with their more limited alphabets, was developed by Johannes Gutenberg in the fifteenth century.

Printing systems used in packaging materials, production technologies are analyzed at four groups; Letterpress printing, flexographic printing, rotogravure printing, the offset printing system.

Printing inks must be transported from a reservoir and then in a printing-process-specific manner onto the substrate. The inks must dry or cure on the substrate. Here, differentiation is basically made between physical (absorption, evaporation) and chemical drying (oxidation, radiation curing) procedures. Very often a combination of the drying processes is applied. Solidification drying represents a special characteristic whereby inks are fluid in a hot state and then solid after cooling, for instance, hot embossing. The ink must have good adhesion to the substrate.

There are four types ink is used in printing systems. These are water based, solvent based, oil-based inks and UV curing ink. The raw materials forming of ink are determined the printing surface and the print type.

In the water-based ink, solid content is about 45 to 35%. The solids are dispersed in water. It is not flammable, environmentally friendly. There are pigments for water-based ink (organic, inorganic), binder (styrene acrylate, solutions ...), solvents (water, alcohols, glycols ...), ingredients (waxes, defoamers, cross-link the fillers ..) are used.

Water-based inks are usually used on only paper / cardboard surfaces. Water-based inks used in flexographic printing systems suitable drying rate of the printing speed. Because water is the solvent of the ink type and the evaporation speed is slower compared to other organic solvents.

In solvent-based ink, solid content is around 20-25%, and this contribution is soluble in the solvent. In solvent-based inks, There are pigments (organic and inorganic), binder (nitrocellulose, polyamide, polyvinyl butyral ...), solvent (IPA, ethanol, ethyl acetate, glycol ether, ...), additives (wax, plasticizer, cross-linker ...) is used. Evaporation and drying are quickly, are flammable, is ideal for film and foil printing, can be dried with hot and dry air at high speed. Also, In solvent-based inks are used for both flexo and rotogravure printing type.

UV inks are the latest technology. There is no need drying, no gas and liquid waste. It is liquid until exposed to UV radiation even though made up of solids. Density is stable, has excellent ink stability. Colors are bright and soft. The disadvantages are that these inks cost more than conventional printing inks, dryer design is at a high technical level, increased ink handling demands for reasons of health and safety.

The UV-cured inks, remains open to development is a new technology. The use of solvent-based inks are available in a wide area. Its evaporation rates is higher than Water based but slower curing time than UV curing ink, non-environmentalists, but is the most common type of ink all over the world.

There are four main ingredients that make up the ink. These are binder (resin), pigments, solvents and additives. As the main binder is generally in Turkey and abroad nitrocellulose and polyamide resins are used. Furthermore, various additives resins are used to increase the for the adhesion to the surface, brightness and scratch resistance.

Ketonic resins, solvent-based flexographic or rotogravure printing inks used in the printing system is an additive used in addition to the main binder resin or PE resin NC. Brightness provides significant contributions to the pigment wetting and adhesion system.

In Turkey, Ketonic resins are used as additive resin to increase system functions. All ketonic resins are imported products. So, it gives no information about chemical structure of ketonic resin type.

It is aimed to produce and compare all functions of our own ketonic resin the chemical structure of the imported ketonic resin, under laboratory conditions. Also, the generated CF resins and commercial ketonic resins with aldehyde resins used in the market were compared in the current PE ink formulations.

In this study, NMR, FT-IR, DSC analysis of ketonic resin were performed which is sold as commercial codes and unknown chemical structure, is used one of the important raw materials in flexographic and fotogravure printing systems around the world and Turkey. Also, it was also measured OH value of commercial resin.

According to the obtained results was found to be similar to the characteristics of cyclohexanone-formaldehyde resin. Therefore, cyclohexanone-formaldehyde resins was synthesized. Synthesis of cyclohexanone formaldehyde resin FT-IR, NMR analyzes were performed. Also, it was also measured OH value of the two resins too.

It was performed of NMR, FT-IR analyzes of Laropal A81 which is in the same function and usages with ketonic resin at the some different areas like brightness, adhesion, pigment wetting in ink and paint industry. Also Laropal A 81 is compared

of functions with cyclohexanone-formaldehyde resins which is synthesized on laboratory conditions and sales as commercial resin in PA ink formulations.

The setting of the consistency of a printing ink has a decisive influence on the productivity and quality of a print job. The consistency can be classified into various individual properties and should be adjusted to match specific printing presses, substrates, printing subjects, speed, and so forth, as optimally as possible.

In ink tests, There are some important tests that applied on surface that used for ink. These are viscosity, brightness, adhesion and scratch tests that makes ink high quality.

In solvent based ink industry for flexographic or rotographic printing system, There are two main resin for using which is polyamide or nitrocelulose. Other resins which is keton or aldehyd resins are using as resin additives. It is important that resin additives have high quality makes inks at high quality. It must be suitable of resins for printing inks and printing systems in order to be right to be high quality which is required. Solubility in various solvents for this resin was examined. Further, in the test varnish, resin and iso propyl alcohol solution was prepared as 50%, solubility rate was examined. The prepared varnishes are tested according to ASTM standards D1200-10 viscosity, D523 brightness, F 2496 scratch, D3359-97 adhesion tests.

While Laropal A 81 is compared to other ketonic resins in ink formulations, It is prepared in polyamide resin based inks. Also according to ASTM standards brightness, adhesion, viscosity and a scratch tests are performed .

As a result, there is no difference expect viscosity between commercially ketonic resin which is consuming in Turkey and around the world and CFR which is producing on laboratory conditions. Synthesis of the resin due to low viscosity, suitable for the production of more flexographic varnish used for the purpose of lowering the viscosity of the ink during printing. On the other hand, scratch resistance of Laropal A 81 is better than CFR but viscosity and brightness of Laropal A 81 are lower than CFR. Thus, duties and functions of ketonic resin and its competitors in the market have had examined.

1. GİRİŞ

Ambalaj ve mürekkep birbiriyle ilişkili iki sanayi koludur. Ambalaj sektöründeki yenilikler, mürekkep üretimi ve baskı çeşitlerini birebir etkiler. Mürekkep üretimi, ülkemizde ambalaj sanayinin gelişimiyle doğru orantılı olarak gelişmektedir.

Mürekkep, su bazlı, solvent bazlı, yağ bazlı ve UV ile kurlenen mürekkepler olmak üzere dört grupta incelenir. Mürekkebi oluşturan ham maddeler, baskı yüzeyi ve baskı çeşidi bir bütündür. Su bazlı mürekkepler, sadece kağıt/karton yüzey üzerindeki kullanımları yaygınlık gösterir. UV kürlemeli mürekkepler ise, yeni bir teknoloji olup gelişime açık seyretmektedir. Solvent bazlı mürekkeplerin ise çok geniş bir kullanım alanı mevcuttur. Su bazlıya nazaran hızlı, UV kür mürekkeplere karşı yavaş kuruma gösteren, çevreci olmayan bu mürekkep tipi, tüm dünyada en fazla yaygın olan mürekkep tipidir.

Su bazlı mürekkepler, baskı hızı kuruma hızına uygun olan flekso baskı sisteminde kullanılmaktadır. Çünkü su bu mürekkep tipinde çözücüdür ve buharlaşma hızı da diğer organik çözücülere göre daha yavaştır. Solvent bazlı mürekkeplerde, flekso ve rotogravür baskı tiplerinin ikisi de kullanılmaktadır.

Mürekkebi oluşturan dört ana madde bulunmaktadır. Bunlar; bağlayıcı (reçine), pigment, çözücü ve yardımcı katkılardır. Ana bağlayıcı olarak genellikle Türkiye ve Dünya'da nitroselüloz ve poliamid reçineler kullanılmaktadır. Bunların yanında, yüzeye olan adhezyonu, parlaklık ve çizilme dirençlerini arttırmak için çeşitli katkı reçineleri kullanılır.

Ketonik reçineler, flekso veya rotogravür baskı sistemlerinde kullanılan solvent bazlı matbaa mürekkeplerinde, ana bağlayıcı olan NC veya PA reçinenin yanında kullanılan bir katkı reçinesidir. Parlaklık, pigment ıslatıcılık ve adhezyonda sisteme büyük katkılar sağlamaktadır.

Ülkemizde kullanılan ketonik reçineler, belli ticari kodla satılan ithal ürünlerdir. Ticari ürün olması sebebiyle, kimyasal yapısı hakkında, keton ithiva etmesi dışında bir bilgiye ulaşılamamıştır.

Bu tezdeki amacımız, ithal ketonik reçinenin kimyasal yapısını araştırıp, laboratuvar koşullarında kendi ketonik reçinemizi üretmeyi başarabilmektir. Ayrıca sentezlenen ketonik reçinenin endüstriyel mürekkep denemeleri, mevcut ticari ketonik reçine ve türevleriyle karşılaştırmaları yapılmıştır.

Ayrıca, üretilen CFR reçinesinin ve ticari ketonik reçinenin, piyasada özellikle boya endüstrisinde kullanılan aldehit reçine ile mevcut PA mürekkep formülasyonunda karşılaştırılması yapılmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Mürekkebin Tarihçesi

Mürekkep, MÖ 2697 yılında, Çinli filozof Tien-Lcheu tarafından bulunmuştur. Önceleri taşlara kazınmış hiyeroglifleri siyahlaştırmada yararlanılan mürekkep, daha sonra başka amaçlarla da kullanılmaya başlanmıştır. Mürekkebin icadının en önemli sonuçlarından biri de insanoğlunun kâğıtla tanışması olmuştur. Eski Romalılar, Yunanlılar, Mısırlılar ve İsraililer yazı yazmak için papirus bitkisinden ya da hayvan derilerinden yararlanmıştır. Bilinen en eski papirus kâğıdı ise MÖ 2000 yılına aittir. Çinlilerden sonra başka ulusların insanları, bazı bitki ve minerallerden elde ettikleri doğal boyaları da karışıma ekleyerek mürekkebin gelişimine katkıda bulundu. MS 15 yüzyıla gelindiğinde mürekkep artık Avrupalı araştırmacıların uğraşı haline gelmiştir. Johann Gutenberg baskı tekniği konusunda bir çığır açmıştır. 1456 yılında ilk kitabı basmayı başarmıştır.

Matbaa mürekkeplerinin yapım usulleri uzun süre gizli tutuldu. Ancak 1818 yılında Fransız matbaacısı Pierre Lorilleux ilk mürekkep fabrikasını kurdu ve yaptığı mürekkepleri diğer matbaalara satmaya başladı. Mürekkepte seri üretime geçilmesi matbaacılıkta da bir devrim yarattı [1].

Geçtiğimiz yüzyılın başında, lithografik baskı tekniği ile baskı yapılmaya başlandı. Bu teknik ilk başta çok yavaş ve baskının mürekkep ve lithografic taşının buluşması ile yapılmaktaydı. Keten yağı ve doğal reçine kullanılarak oluşturulan bir sistemden, 1930lardan sonra offset lithografik baskı sistemine geçilerek daha hızlı baskı sistemine ulaşılmış olundu. Bu sistemle birlikte sentetik reçinelerin üretimi de başlamıştır.

Bugün, baskı usullerine göre değişen, birbirinden çok farklı mürekkep türleri var. Fakat bunların hepsinde, renk veren katı bir madde veya pigment ile bu pigmentin karıştırıldığı bağlayıcı ve mürekkebin yüzeye transferini sağlayan çözücüler bulunmaktadır. Klasik eski mürekkeplere yağlar ve yağlı vernikler katılırdı; bugün de

kısmen sentetik verniklerden faydalanılmaktadır. Yeni baskı usulleriyle bulundukça mürekkeplerin içindeki maddeler ve mürekkeplerin özellikleri de değişmektedir [2].

2.2 Mürekkebin İçeriği

Herhangi bir mürekkebin bileşenleri, mürekkebin istenen fonksiyonuna bağlı olarak değiştirilir. İmalat esnasında mürekkebin bileşenlerinin değişimi onun kuruma özellikleri, renk, akma ve yapışma özellikleri, ısı, ışık, su ve diğer çevresel faktörler vasıtasıyla bozulmaya karşı direnci gibi özelliklerini etkiler.

Tüm baskı mürekkepleri maddeler dört tip oluşur:

1. Renklendirici
2. Bağlayıcı
3. Çözücü
4. Katkı

Renklendiriciler pigmentlerdir. İn organik veya organik pigmentler kullanılabilir. Pigment hemen hemen tüm proseslerde ön işlemde geçirilerek baskıda kullanılır. İlk işlem olarak pigment ezme ünitelerinde ezilerek istenilen partikül boyutuna getirilir. material (çözücü) içinde çözünmeyen katılar dağıtılır. Suyu karşı direnci düşük olması ve ışık haslığı yüksekliği aranan özelliklerdir [3].

Bağlayıcıların mürekkep içerisinde birden çok işlevi vardır. Mürekkebin en önemli kısmını oluşturur ve katı madde oranını temsil eder. Yüzey üzerine tutunmayı, parlaklık, çizilme direncini sağlayan bileşendir. Buna ek olarak, mürekkep içinde reolojik ve mekanik özelliklerini değiştirmek için kullanılır. Önceleri kolofon denilen doğal reçinelerden kullanılırken, geçtiğimiz yüzyılda sentetik reçine sentezleriyle uygulama yüzeylerine ve baskı tekniklerine göre kullanılan reçinelerde değişiklik göstermiştir.

Çözücüler, bağlayıcıları çözmek ve çeşitli baskı işlemleri için mürekkep viskozitesini ayarlamak. Uygulamaya bağlı olarak, yüksek ya da düşük seviyede olan buhar basınçlarına sahip olabilirler. Baskı sistemine göre değişik kaynama noktasındaki çözücüler kullanılabilir. Ayrıca, baskı işlemi sırasında mürekkep viskozitesi ayarlamak içinde kullanılır [4].

Çizelge 2.1 'de de belirtilen mürekkep bileşenleri, mürekkep formülü içindeki fonksiyonlarına göre sınıflandırılabilirler. Sıvı bileşenleri "taşıyıcı" olarak belirtilir. Yağ, çözücü ve reçine gibi malzemelerden oluşurlar. Mürekkeplerin akış özelliklerini, kuruma mekanizmalarını, kuruma zamanlarını, polaritelerini ve fiyatını belirlemede yardımcı olurlar. Boyar maddeler, taşıyıcıda çözünemelerine göre ayırt edilebilirler. Hâlbuki pigmentler çözünmeyen ince dağılmış maddeler olarak bilinirler. Mürekkep formülasyonuna vakslar, plastikleştiriciler, kurutucular gibi diğer çeşitli maddeler de ilave edilebilirler [5-6].

Çizelge 2.1 Mürekkep bileşenleri.

Mürekkep bileşenleri		
Mürekkep bileşeni	Yapısı	Etkilenen özelliği
Renklendirici maddeler		
Boyar maddeler	Özellğine göre asidik, bazik, çözücü vs. gibi sınıflandırılırlar. Eriyebilirler.	Görünüm
Pigmentler	İnce çok moleküllü parçacıklardan oluşur. Eriyemez.	
Taşıyıcılar		
Yağlar	Tohum, soya, mineral ve öteki tip yağlar olabilir. Doymamış yağ oranına göre kuruyan, kurumayan ikisinin bir kombinasyonu gibi sınıflara ayrılırlar.	Akış ve kuruma yapısı
Çözücüler	Herhangi bir organik çözücü veya su olabilir. Mürekkep yaş tayini işlemlerinde analiz edilirler.	
Reçineler	Molekül ağırlığı yüksek olan kristal yapısı olmayan maddelerdir. Sentetik veya doğal olabilirler.	
Diğer katkı maddeleri		
Kurutucular	Kuruyan yağ oksitlenmesini hızlandırırlar. Çoğu organik tuzlardır.	Kurutma yapısı
Plastikleştiriciler	Mürekkebin kırılgenliğini azaltırlar. Uçabilir çözücülerden oluşurlar.	Mürekkep tabakasının durağanlığı
Yüzeyleştiriciler	Mürekkebin yüzey gerilimini değıştirirler. Genellikle sabunlardan ve deterjanlardan oluşurlar.	Islanma yeteneđi
Vakslar	Eriyebilirliği artırıp kırılgenliğini düşürürler. Petrol jeli gibi hidrokarbon vaksları veya gres yağları olabilirler.	Sertlik/ Eğilebilirlik

2.3 Mürekkebin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

2.3.1 Tiksotropi

Akışkan dispersiyonlar geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz yapısal değişikliklere uğrayabilirler. Mikro yapısı reolojisindeki akış etkilerinin analizi, kolloid biliminin zorlu sorunlardan biridir. Akışkanlıktaki yapısal değişikliklerin reolojik tezahürü viskozitenin değişken olmasından ileri gelir. Değişiklikler geri çevrilebilir ise, bu etki tiksotropi olarak adlandırılır. Mürekkep kutuda bekletildiğinde veya durgun haldeyken kalındır. Yani viskozitesi yüksektir. Mürekkep mekanik etkilerle karşılaştırıldığında, mekanik etki ve aldığı ısı etkisi ile de akışkan hale gelir. Durgun halde kaldığında ise tekrar eski haline döner [7].

2.3.2 Yapışkanlık

Katı bir yüzey üzerine, dinamik koşullar altında bir sıvının aktarımı harici olarak uygulanan baskı altında tutunması durumuna yapışma denir. Yüzeyin ıslatılması ile işlem başlar ve çözücünün baskı sırasında uçması ile son bulur. Mürekkeplerin temel fonksiyonlarından birisi de renklendiriciyi, yazılacak materyale aktarmak ve yazılı yüzey üzerinde tutmaktır. Renklendiriciler mürekkebin yapıştırıcı doğası üzerinde çok düşük bir etkiye sahiptir. Renklendiriciler, bağlayıcılar tarafından yeterince bağlanmamış ise iyi bir yapışkanlık göstermezler. Pigmentler absorbe olmaya yatkın değildirler [8].

2.3.3 Viskozite

Sıvının akmaya karşı gösterdiği direnç, viskozite olarak tanımlanır. Viskozite ölçümünde kullanılan çeşitli araçlar geliştirilmiştir. Yöntem; belli bir hacimdeki akış zamanını ölçmek şeklindedir. Ancak hangi yöntem uygulanırsa uygulansın, viskozite ölçülmesi sırasında uygulanan yöntem zaman (sn.) ve sıcaklık faktörüne bağlıdır. Katı mürekkeplerde viskozitesi Lary viskozitesi ile ölçülür. Sıvı mürekkeplerde ise DIN kabı veya FORD kabı gibi ölçü aletleri ile ölçülür. Şekil 2.1' de standartlarına göre değişiklik gösteren tüm viskozite çeşitleri belirtilmiştir [9-10].

	Model No	Standart	Ağız Çapı	Ölçüm Aralığı
	243/I Fenolik Reçine	DIN 53 211	2 mm 3 mm 4 mm 6 mm 8 mm	22-55 mm ² /s 45-300 mm ² /s 90-682 mm ² /s 300-1200 mm ² /s 500-2000 mm ² /s
	243/II	DIN 53 211	2 mm 3 mm 6 mm 8 mm	22-55 mm ² /s 45-300 mm ² /s 300-1200 mm ² /s 500-2000 mm ² /s
	243/II/4	DIN 53 211 SNV 37 110 SIS 184 115	4 mm	90-682 mm ² /s
	243/III	ASTM D 1200	Nr-2 (2.5 mm) Nr-3 (3.4 mm) Nr-4 (4.1 mm) Nr-5 (5.2 mm)	32-118 mm ² /s 31-215 mm ² /s 59-367 mm ² /s 217-1185 mm ² /s
	243/VII	ISO 2431 EN ISO 2431	3 mm 4 mm 5 mm 6 mm	8-42 mm ² /s 34-135 mm ² /s 91-325 mm ² /s 188-684 mm ² /s

Şekil 2.1 Viskozimetre çeşitleri ve standartları.

Günümüzde flekso sistemlerde kullanılan mürekkeplerin viskoziteleri Ford Cup yöntemiyle ölçülür. Ford cup yönteminde 1,2,3,4,5 nolu 5 adet cihaz vardır. Genellikle, mürekkepte Ford cup 4 ile 25 °C oda şartlarında ölçüm yapılır [11].

2.3.4 Yüzeysel parlaklık

Mürekkebin parlaklığı gelen ışığı yansıtma kabiliyetinin değeridir. Mürekkebin yüzeyde düzgün bir film oluşturup oluşturmadığına bağlıdır. Renklendirici ile birlikte ne kadar çok reçine varsa parlaklıkta o derece yüksek olur. Yüzey düzgünlüğü parlaklık derecesini etkilemektedir.

2.3.5 Dayanıklılık

Dayanıklılık bir iç sürtünmedir. Yani baskı mürekkebi bileşenlerinin arasındaki sürtünmedir. Kullanım süreleri boyunca bütün mürekkeplerin bazı kimyasal ve fiziksel darbelere karşı dirençli olmaları gerekir. Darbe dayanımı için, ASTM D 2794

standardına göre mürekkebin sürüldüğü film üzerine, uygulamadan 1 hafta sonra çelik plakalar üzerine yapılan test sonuçlarına göre değerlendirme yapılır [12].

2.3.6 Şeffaflık ve opaklık

Baskı mürekkepleri, yüzeyinden yansıyan veya emilen ışığın miktarına ve şiddetine bağlı olarak transparanlık veya opaklık kazanır. Dağılmış olan için renklendirici ve derecesi seçimi bu özellikleri önemli derecede etkiler. Daha opak renklendiriciler parçacık boyutu ve renklendiricinin kırılma indeksine göre daha iyi kırılma ve yansıma eğilimi gösterirler.

Bu şekilde, söz konusu olduğunda, örneğin, titanyum dioksit, yüksek kırılma indeksi ve parçacık boyutu kırılma ve yansıma özelliklerini etkilediğinden baskı mürekkeplerinin tüm görünür dalga boylarında en opak pigmenti olarak kullanılır.

Diğer yandan nispeten daha düşük bir kırılma indisi ve küçük partikül boyutuna sahip çözünür boyalar, yüksek derecede şeffaf mürekkep filmleri vermektedirler.

Mürekkebin uygulandığı yüzeyler de pigment dağıtma özellikleri kendi kırılma indeksi ile mürekkebin saydamlığını ve opaklığını etkileyebilir. Bu yüzden parlak veya mat kağıtlar, saydam bir film ve metal yüzeyler opaklık özelliklerinde belirgin bir farklılık verecektir.

2.3.7 Işık haslığı

Mürekkebin ışığa karşı gösterdiği dirençtir. Bünyede ne kadar çok bağlayıcı varsa ışık haslığı da o derece yüksek olur.

Mürekkebin ışık haslığını etkileyen pigmentlerdir. Sadece çok az inorganik pigment sınırsız ışık haslığına sahiptir. Tüm organik pigmentler ile inorganik pigmentlerin çoğu ışık etkisi ile az veya çok değişikliğe uğrarlar. Bu değişim ayrıca kimyasal yapıdan, konsantrasyondan, pigmentin fiziki halinden (tane büyüklüğü dağılımı ve kristal modifikasyonu) etkilenir. Yüksek dayanaklılığı olan pigmentler oldukça pahalıdır, bu nedenle matbaacı basacağı işte hangi ışık haslığının olması gerektiğini önceden saptamalıdır. Bazı durumlarda renk tonunda stabilite önem taşımaz bu nedenle düşük ışık haslığı olan daha ucuz mürekkep kullanılabilir.

Özel mürekkeplerin ışık haslığı kontrolleri uzun zaman alır. Bu nedenle kutularındaki etiketlerinde sadece standart ve depodan her an temin edilebilecek

mürekkeplerin ışık haslığı sonuçları belirtilir. Işık haslığı ile ilgili dikkat edilmesi gereken bir konuda kullanılan kağıt cinsidir. Fazla odun lifi içeren bir kağıt çok çabuk sararabilmektedir. Bu kağıt üzerinde çok yüksek haslığa sahip bir mavi mürekkep bile yeşilimsi görünebilmektedir [9].

2.3.8 Sıcaklık direnci

Baskının ısı direnci karton ya da torba üretiminde yer alan pastörizasyon koşullarında ya da ısıyla yapıştırma işlemleri için gerekli olabilir. Bu nedenle üretim esnasında ve basılı malzemelerin kullanıldığı alandaki sıcaklık göz önünde bulundurularak pigment seçimine dikkat edilmelidir [8].

2.4 Mürekkep Çeşitleri

Ambalaj sanayinde kullanılan matbaa mürekkepleri; selülozik, poliamid, poliüretan, maleik reçineler, keton aldehit reçineler, modifiye rosinler, polivinil klorür, polivinil butiral, termoplastik akrilikler ve bunların değişik kombinasyonları ile su esaslı akrilik reçine dispersiyon ve emülsiyonları içerir. Özellikle organik çözücü ile seyreltilen sistemlerde adhezyon arttırıcı titan ve silan türevleri de bulunabilir.

Mürekkepler kimyasal yapı olarak;

- Yağ bazlı mürekkepler
- Solvent bazlı mürekkepler
- Su bazlı mürekkepler
- UV kür mürekkepler olmak üzere 4'e ayrılır.

Yağ bazlı mürekkepler tipo-ofset baskılarında, solvent ve su bazlı mürekkepler ise flekso, rotogravür ve ipek baskı sistemlerinde değerlendirilirler.

2.4.1 Solvent bazlı mürekkeplerin özellikleri

- Katı madde oranı %20 – 25' tir ve bu katkıları solvent içerisinde çözünürler,
- Düzgün yayılırlar,
- Buharlaşma ile çabuk kururlar,
- Film ve folyo baskısı için idealdir,
- Yanıcıdırlar,
- Yüksek hızlı sıcak ve kuru hava ile kurutabilirler.

Solvent bazlı mürekkeplerde; Pigment (Organik, Anorganik), Bağlayıcı (Nitroselüloz, Poliamid, Polivinilbutiral...), Solvent (IPA, etanol, etilasetat, glikoleter...), Katkı Maddeleri (wax, plastikleştirici, cross-linker...) kullanılır .

2.4.2 Su bazlı mürekkeplerin özellikleri

- Katı madde oranlarını en fazla %45 – 35’ tir ve katılar su ortamında dağılmış (dispersiyon) olarak bulunurlar,
- Yanıcı değildir,
- Çevre dostudurlar, (solvent emisyonu yoktur.)
- Temizlik, beklemeden yapılırsa kolaydır. Aksi halde kuruduktan sonra katı maddeler suda çözünemedikleri için sorun yaratır,
- Yüksek hızda, sıcak ve kuru hava ile kurutulabilirler.

Su bazlı mürekkeplerde; pigment (Organik, Anorganik), bağlayıcı (stiren akrilat, solüsyon, emülsiyon...), solvent (su, alkol, glikol...), katkı maddeleri (wax, köpük kırıcı, cross-linker, dolgu maddeleri...) kullanılır.

2.4.3 UV mürekkeplerin özellikleri

- En yeni teknolojidir,
- Kurutulmaları gerekmez. Gaz ya da sıvı atık yoktur,
- UV ışınlarına maruz kalana kadar sıvı halde kalan katı maddelerden oluşmuşlardır,
- Yoğunlukları sabittir,
- Temizlik çok kolaydır,
- Mürekkep kararlılığı mükemmeldir,
- Renkler parlak ve yumuşaktır [14-16].

2.5 Matbaa Mürekkeplerinin Kuruma Mekanizmaları

Baskı materyali üzerine transfer edilen akışkan nitelikteki mürekkebin katı forma geçişi " kuruma" olarak tanımlanır. Kuruma olayı mürekkeplerin türlerine göre değişik mekanizmalarla gerçekleşir. Bunlar :

2.5.1 Penetrasyon

Mürekkebin sıvı fazını emici özelliğe sahip baskı materyalin yüzeyi tarafından emilmesi yoluyla gerçekleşen kuruma şeklidir. Çoğunlukla yüzey dokusu zayıf emiciliği yüksek gazete kağıdı gibi kağıtlar üzerine yapılan tip o ve ofset mürekkeplerinin kuruma mekanizmasıdır.

2.5.2 Oksidasyon-polimerizasyon

Emici özelliği olan materyallerin üzerine uygulanan mürekkebin ince fazı (yağlar) emilir, bağlayıcı bileşenleri ise oksijenle kimyasal tepkime sonucu polimerleşerek sert bir film oluşturur. Bu mekanizmayla koruyan ofset mürekkepleri kuşe kağıt ve karton üzerine yapılan baskılarda kullanılır.

2.5.3 Evaporasyon

Mürekkeplerin içerdği uçucu çözücülerin baskı işleminden hemen buharlaşarak mürekkep filminden uzaklaşmasıyla kurumunun gerçekleşmesidir. Plastik filmler, alüminyum folyo gibi emici özelliği olmayan baskı materyalleri üzerine flekso, rotogravür ve serigrafik baskı sistemleri ile yapılan baskılarda kullanılan mürekkepler bu yolla kururlar.

2.5.4 Radyasyon

Ultraviyole ve infraruj ışık enerjileri yardımıyla mürekkep filminin çok kısa bir süre içinde polimerleşerek sertleşmesi şeklinde sağlanan kurumadır. Ayrıca elektron bombardımanı yardımıyla da, bu yöntem e uygun mürekkep veya laklar kurutulabilmektedir [17].

2.6 Baskı Yüzeyleri

2.6.1 Kağıt ve karton yüzeyler

Gıda sanayinde yaygın ölçüde kullanılan kağıt esaslı ambalaj malzemelerinin ana ham maddesi, birinci odun selülozu ve ikinci atık kağıt elyaflarıdır. Odun, saman ve benzer bitki elyafları birincil; atık kağıt, kırpıntı kağıt, linter (kısa lifli çok düşük kaliteli pamuk) gibi elyaflar ikincil olarak adlandırılırlar.

Su bazlı mürekkeplerin kağıt ve karton yüzey üzerine uygulanması sistemi, ilk olarak reçinenin su içerisinde disperse edilmesiyle başlar . Doğal reçinelerin suda

çözünürlükleri kabul edilsede, baskıdan sonra çözünür olmaları istenmemektedir. Bu sebepten, uygun reçine bir alkali çözücü ile çözünür sonra su ile dispers edilir. Çizelge 2.2'de kağıt ve karton yüzeylerde uygulanan su bazlı mürekkep formülasyonu görülebilir.

Çizelge 2.2 Kağıt ve karton yüzey için standart su bazlı mürekkep formülasyonu.

Lithol red pigment (C.I. Pigment Red 49)	18.0
Akrilik/alkali sulu vernik	60.0
Polietilen wax bileşeni	4.0
Isopropil alkol	4.0
Su	13.9
Silikon bazlı köpük kesici	0.1

Solvent bazlı mürekkeplerin kağıt ve karton yüzeye uygulanmasında dikkat edilecek hususlar çözücü ve reçine seçimidir. Çizelge 2.3'de kağıt ve karton yüzeylerde kullanılan solvent bazlı mürekkep formülasyonu gösterilmiştir. [18].

Çizelge 2.3 : Kağıt ve karton yüzey için standart solvent bazlı mürekkep formülasyonu.

Phthalocyanine Blue (CI Pigment Blue 15:3)	14.0
Titanium dioksit (CI Pigment White 6)	6.0
Maleik/ketonik reçine verniği	16.0
Nitroselüloz vernik	38.0
Wax bileşeni	4.0
Plastikleştirici	4.0
Ethanol	11.0
Isopropilalkol	7.00

2.6.2 Alüminyum folyolar ve metalize filmler

Alüminyum folyolar genellikle 7-20 µm, alüminyum bantlar ise 21-350 µm kalınlıklarda imal edilirler. Uygulamada tercih edilen kalınlık, 7-12 µm'dir. Genellikle 40 mikrondan daha ince olan alüminyum folyolar, bir yüzü mat öteki yüzü parlak; 40 mikrondan daha kalın olanlar ise, her iki yüzü parlak olarak imal edilmektedirler. Çizelge 2.4'de alüminyum ve metalize yüzey için standart solvent bazlı formülasyon belirtilmiştir.

Metalize filmler, plastik filmlerin üzerine, çeşitli işlemlerle buharlaştırılmış alüminyum metalinin vakum altında püskürtülmesiyle oluşturulan ambalajlar olarak tanımlanır. Metalizasyon işlemi, ambalaj malzemesinin gaz, nem, ışık geçirme gibi koruyuculuk özelliklerini iyileştiren, arttıran bir işlemdir. Gıda sanayinde yaygın kullanılan filmler : Metalize CE film, metalize PP, metalize PET filmleridir.

Alüminyum folyo ve metalize film yüzeyler üzerine genellikle flekso baskı sistemi ile solvent bazlı mürekkep uygulanır. Bu şekilde bir yüzeye uygulanacak mürekkepten istenen özellik, yapışması zor olan metalize yüzey üzerine iyi yapışması ve esnek oluşudur [19].

Çizelge 2.4 : Alüminyum ve metalize yüzey için standart solvent bazlı mürekkep formülasyonu.

Nitroseluloz pigment chip (60 % pigment)	20.0
Maleik veya ketonik vernik	10.0
Alkol çözünürlüklü Poliamid reçine	4.0
Nitroseluloz vernik	10.0
Mikronize Polietilen Vaks	0.5
Plastikleştirici	3.0
n-propilalkol	20.0
Etanol	22.5
n-propilasetat	10.0

2.6.3 Polietilen ve kaplanmamış polipropilen filmler

Etilenin polyetilene polimerizasyonu " $n(\text{CH}_2=\text{CH}_2) \rightarrow (-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ " için teknik önemi bulunan üç yöntem vardır. Bunlar: a) Yüksek basınç yöntemi, b) basınçsız Ziegler yöntemi ve c) düşük basınç Phillips yöntemidir. Bu yöntemlerle elde edilen ürünler, polietilenin zincirlerinin dallanma derecesiyle birbirinden ayrılırlar. Bu yöntemlerle elde edilen ürünler, polietilen zincirlerinin dallanma derecesiyle birbirinden ayrılırlar. Bu durum yoğunluğu, yumuşama derecesini ve ürünün sağlamlığını etkiler. Örneğin, çok dallanmış yüksek basınç polietileni en düşük yoğunluktadır. Az dallı ve bu nedenle daha yoğun ve sert olan alçak basınç polietilenine göre daha yumuşak ve esnektir.

Polietilen filmler apolar özellikleri nedeniyle basım işlemleri sırasında mürekkep solventleri ile ıslatılamazlar ve baskıyı kabul etmezler. Sorunun çözümü için yüzey geriliminin düşürülmesi gerekir.

Polipropilen, propilen gazının basınç altında, titan bazlı Ziegler-Natta katalizörleri ve trietil alüminyum bazlı kokatalizör kullanılarak polimerleştirilmesiyle üretilir.

Polipropilenin mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirilerek, nem geçirgenliğini azaltmak, yüksek ve düşük sıcaklık dayanıklılığını artırmak, kimyasal direncini yükseltmek amacıyla germe işlemi uygulanır. Tek yönlü gerdirilmiş polipropilen (OPP) film türleri üçe ayrılır. Bunlar :

- Sade, yapışmayan tip: Bu tiplerde herhangi bir kaplama söz konusu değildir ve ısı yapışma özelliği yoktur.
- PVdC kaplanmış tip : Isıyla yapışabilir. Ancak ısı yapışma aralığı dardır. Gaz geçirmezlik özellikleri iyidir.
- Koextrüzyon tip : Filmin her iki tarafı da ayrı kopolimer ile kaplanabilir. Böylelikle iki ayrı yüzde farklı özellikler oldukça ekonomik olarak elde edilir.

Polietilen ve polipropilen yüzeylere, adhesyonu yüksek poliamid reçineler ile formüle edilmiş mürekkepler uygulanır. Bunun sebebi, polietilen ve polipropilenin yüzey geriliminin yüksek oluşudur. Poliamid reçineler arasında da alkol çözünürlüklü ve co-solventli olmak üzere iki tip kullanılır. Yüzey tutuculuğu yüksek ve daha yumuşak olan alkol soluble reçine nitroselüloz reçine ile kombine edilerek

kullanılır. Çizelge 2.5'de PE ve PP yüzeyler için standart alkol çözünürlüklü PA mürekkep formülasyonunda ham madde kullanım oranları belirtilmiştir[20].

Çizelge 2.5 PE ve PP yüzey için standart alkol çözünürlüklü PA mürekkep formülasyonu.

Organic Pigment	12.0
Alkol çözünürlüklü PA resin	22.0
Nitroselüloz (Kuru madde)	4.0
Etanol	29.0
n-propil alkol	18.0
n-propil asetat	10.0
Polietilen wax	4.0
Fatty asit amid	1.0

2.6.4 PVdC, PVC, poliamid filmleri

PVdC (Polivinilidenklorür) polimeri, üretimi güç, işlenmesi zor ve ısı karşısında dayanıksız bir polimerdir. Etilenin triklor etan ile klorlanması ve daha sonra hidroklorik asit ile ayrılmasıyla elde edilir. Su buharı, gazlar, özellikle oksijen, yağ ve koku geçirgenlikleri son derece düşüktür. En yaygın kullanımı, kağıt, karton ve çeşitli plastik filmlerin ya PVdC lak ile kaplanmasıdır. Böylece geçirgenlikleri çok düşük esnek torbalar, poşetler ve çeşitli sarma ve ambalaj malzemeleri elde edilmektedir.

PVC (Polivinilklorür); vinil klorür monomerinin (VCM) çeşitli katkı maddelerinin yardımıyla basınçlı kaplarda polimerizasyonu ile elde edilen bir polimerdir. Gıda sanayinde PVC folyolar, yüksek ve düşük sertlik olmak üzere kullanım alanlarına göre çeşitlilik gösterirler. Sert PVC folyolar, 50 µm inceliğinde, çikolata, bisküvi ambalajlamada kullanılır. Plastifiyan içeren PVC ise, daha çok shlink üretiminde 10-20 µm kalınlığında üretilmektedir. Şekil 2.2'de PVC folyonun yapısı incelenmiştir.



Şekil 2.2 : Genel olarak folyonun yapısı.

Poliamid (Naylon), amid grubu içeren, molekül ağırlığı yüksek linear polimerlerdir. Naylon, poliamidlere verilen ticari bir

isimdir. Poliamidlerin üretimi, aminokarbonik asitlerin veya onların fonksiyonel türevlerinin, örneğin laktamların polikondenzasyonu, ya da bir alifatik dikarboksilli asit ile bir alifatik diaminden elde edilirler. Çok sert ve dayanıklıdırlar, yağ, alkali ve asitlere dayanıklıdırlar. Derişik sülfürik asit, fenol ve m-kresolde çözünürler. Isıl yapışma sıcaklığı 180-190 °C'dir. Naylon 6.6 ile çift yönlü gerdirilmiş filmler BOPA üretilmektedir. Bu yüzeylere baskı yapılmaktadır [17].

2.7 Baskı Çeşitleri

Ambalaj malzemeleri üretim teknolojilerinde kullanılan baskı sistemleri 5 ana grupta toplanır. Bunlar :

- Tipo Baskı,
- Flekso Baskı
- Rotogravür Baskı
- Litografi (Ofset) Baskı sistemidir.

2.7.1 Tipo baskı sistemi

Tipo baskı sistemi " direk baskı" olarak adlandırılır. Bunun nedeni, baskı sırasında baskıyı gerçekleştiren kalıp yüzeyi ile baskıaltı malzemesinin direkt olarak birbirlerine temas etmesidir. En eski baskı sistemidir ve günümüzde daha çok küçük işletmelerde kullanılır. Tipo baskı için kalıp oluşturulmasında pek çok yöntem kullanılabilir. Harfler elle dizilebilir ve Monotip, Linotip, Intertip dizgi makineleri kullanılarak mekanik yollarla dizgi yapılabilir. Kalıplarda plastik, alüminyum gibi

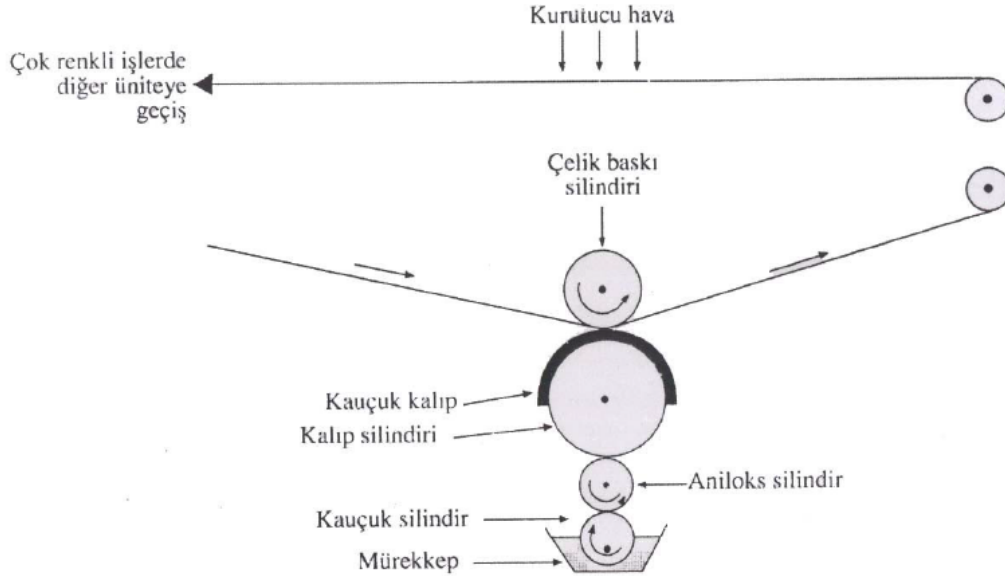
çeşitli malzemeler kullanılabilir ve fotokimyasal yöntemle de filmde klişe elde edilerek tip baskı kalıbı hazırlanabilir. Böylelikle tip baskıda tramlı işlerin baskısı da yapılabilir.

Tipo baskı mürekkepleri yağ bazlı mürekkeplerdir ve emici özelliği olan baskı altı malzemelerinin üzerine yapılan işlerin baskılarında kullanılırlar. Söz konusu baskı sistemi ile kartvizit, broşür, fatura, varak yıldız baskısı, numarator, pilyaj, perforaj gibi işler yapılabilir. Bütün bu işlemler kağıt, karton, mukavva, özel kağıtlar üzerine uygulanabilir [21].

2.7.2 Flekso baskı sistemi

Günümüzde ucuzluğu ve çeşitli avantajları nedeniyle kullanılan flekso baskı, baskı kalıbının yüzeyinde yüksekte kalan işli alanlardaki mürekkep almış görüntülerin basınç etkisiyle baskı malzemesinin üzerine geçirilmesi esasına dayanan bir baskı yöntemidir. Kalıbı lastik olan bu baskı tekniğinde kullanılan baskı kalıplarının baskı yapan kısmı yüksektedir. Baskı motifi kauçuk klişeye işlenir ve mürekkep transferi baskı silindiri üzerinde bulunan bu çıkıntılar aracılığıyla yapılır. Kalıplar; lastik klişeler ve fotopolimer klişeler olmak üzere iki çeşittir. Baskı kalıbı ile baskı yapılacak malzeme birbirine direkt temas ettiğinden flekso baskı yöntemi aynı zamanda direkt baskı yöntemidir [22].

Şekil 2.3'de belirtildiği üzere, flekso baskı şeması gözlemlenebilir. Fleksografik mürekkepler aniloks / plaka ve plaka / alt-tabaka arasındaki mürekkep transfer özellikleri sebebiyle viskozite ve akışkanlık ölçüsünde olmalıdır. 50-1500 mPa arası viskozite aralığında bulunan mürekkep , düşük baskı hızlarında yüksek viskozitede yüksek baskı hızında düşük viskoziteli olmalıdır. Bu pigment, bir konsantrasyon yelpazesi ile mürekkep kullanımına olanak sağlamaktadır. % 40'a kadar konsantrasyonları ya da <% 1 kadar düşük kabul edilir [23,24].



Şekil 2.3 Flekso baskı sistemi şeması.

Sistemin düzeneği ve çalışma prensibi kısaca şu şekildedir; Şekil 5.1’de de görüldüğü gibi sistem mürekkep haznesi, mürekkep hazne silindiri, tramlı (aniloks) silindiri, kalıp (klişe) silindiri ve karşı baskı silindiri ile baskı materyali düzeneğinden oluşur. Mürekkebin bulunduğu mürekkep haznesinin içinde dönen sisteme göre değişen ancak genellikle kauçuk kaplanmış mürekkep hazne silindiri sistemin diğer elemanlarına mürekkebi aktarmakla görevlidir. Bu silindir haznedeki kauçuk yardımıyla aldığı mürekkebi temas halinde olduğu tramlı (aniloks) silindire aktarır. Tramlı silindir, yüzeyi mürekkep aktarımını iyi sağlaması için hücrelere bölünmüş ve dış etkenlere karşı kaplanmıştır. Adını da buradan almıştır. Tramlı silindir yüzeyine aldığı mürekkebi tram değeri (1 cm’deki hücre sayısı) oranında kalıbın (klişenin) bağlı bulunduğu klişe silindirine aktarır. Böylece klişe ince bir film kalınlığında mürekkep ile kaplanmış olur. Klişe silindiri yüzeyine aldığı bu mürekkebi karşı baskı silindirinin belirli bir basıncı ile aradan geçen baskı materyaline aktarır. Baskı böylece gerçekleşmiş olur [25].

Bu baskı sisteminin özellikleri arasında çok düşük viskoziteli mürekkeplerin kullanılması göze çarpmaktadır. Flekso baskıda kullanılan mürekkep çeşitlerini solvent bazlı, su bazlı ve UV kurutmalı mürekkepler şeklinde sıralayabiliriz [26].

2.7.2.1 Flekso baskı kullanım alanları

Rotogravür göre fleksografik baskının temel bir avantajı, hem sert ve hem de esnek alt tabakaların geniş bir dizi çalışma kabiliyetidir. Böyle ince cam levhalarının veya oluklu mukavva plakası gibi çok kırılğan baskı malzemesi, silindirler arasındaki birleşme basıncını kontrollü bir şekilde basabilir.

Genel olarak flekso tekniğiyle emici olmayan polimer filmler, özellikle PE, PP, PET ve PVC gibi baskı malzemeleri ve kağıt fotopolimer klişe ile daha yüksek kalitede basılabilmektedir. plastik filmler içerir.

2.7.2.2 Flekso baskı mürekkeplerinin özellikleri

Flekso baskı sisteminde iki önemli husus vardır. Bunlardan birincisi mürekkebin istenilen hızda kuruması, ikincisi ise baskı sisteminde çalışabilecek nitelikte olmasıdır.

Flekso mürekkepleri konsantre veya kullanıma hazır şekli ile hazırlanır. Konsantre olarak hazırlanan mürekkepler, baskı makinesinde izopropil alkol, etilalkol, etilglükol, etilasetat gibi incelticilerle kullanılır hale getirilir.

Flekso baskı ambalaj sanayisinde baskı altı malzemesi olarak kağıt, karton, plastik filmler ve bunların tek katlı ve çok katlı kombinasyonları kullanılmaktadır. Bu malzemelerin çokluğu, baskı çeşitliliğini de artırır. Bu da her iş için farklı seri mürekkebin kullanımını gerektirir. Mürekkep seçerken basılacak malzemelerin cinsine, tek katlı baskı malzemesi veya çok katlı baskı malzemesi veya çok katlı laminantlar halinde baskı malzemesi olup olmadığına dikkat edilmelidir. Baskı malzemesine uygun mürekkebi seçerken;

- Yüksek parlaklık,
- Mükemmel baskı kabiliyeti,
- Isı mukavemeti,
- Yüksek kaydırıcılık ve sürtünme mukavemeti,
- Düşük solvent tutuculuğu,

Hem üst hem de ters baskı (laminasyon) uygunluğu göz önünde bulundurulmalıdır.

Dünyanın bütün ülkelerinde kabul edilen standartlara göre mürekkeplerin imalat viskoziteleri yaklaşık 34 saniye/FORD CUP 4/20°C' dir. Kabul edilen bu

viskozitelerden baskı viskozitesine ortalama %15- 20 solvent ilavesi ile gelinmesi gerekir.

İnceltmede, daha fazla solvent ilavesi gerektiren mürekkepler, gerek renk şiddetinden gerekse bağlayıcı sisteminden kaybedeceği için standartlara uygun olmayıp, muhtemelen problem çıkarırlar. Mürekkepleri:

- Bloklaşma mukavemeti azalır,
- Parlaklığı azalır,
- Sürtünme Dayanıklılığı düşer.

Daha az mürekkep gerektiren mürekkepler verimli sayılmazlar. Normal şartlarda mürekkepler gerektiği kadar yavaşlatıcı solvent ihtiva ederler.

Solvent kökenli mürekkepler solvent karışımında çözülen bir veya daha fazla reçinelerden oluşur. Birden fazla reçine kullanıldığı zaman, bir solvent kombinasyonu çoğunlukla gereklidir. Bu solventler tabakaların ve merdanelerin ufalanmasını ve şişirilmesini önlemek maksadıyla tabaka ve merdane maddeleriyle uyumlu olmalıdır. Solvent karışımının ana maddesi etilalkol, normal profil ve izopril gibi düşük alkollerden yapılmıştır. En yüksek reçine çözünürlüğü, tam kuruma hızı ve yapışkanlık elde etmek için, genellikle az miktarda glikol eterle, hidrokarbonlarla asetik asit veya esterle karıştırılırlar. Solvent kökenli mürekkepler esas olarak uçucu solventlerin buharlaşmasıyla kururlar.

Solventler, nitroselüloz, polyamid, selüloz esterler, akrilik ve modifiye edilmiş reçineler ve keton reçineleri gibi çok değişik reçineleri gibi çok değişik reçineleri çözmek için kullanılırlar.

Flekso baskı mürekkeplerinin üretiminde reçine sisteminin seçimi önemli rol oynar. Çünkü reçineler, pigmentlerin dağıtılmasına yardım ettiği kadar kurutulmuş mürekkep filminin fiziksel özelliklerine de katkıda bulunurlar. Reçineler tek başına veya bir bileşim içinde kullanılırsalar da, çok maksatlı kullanım gereksinimlerinde gerekli olan kimyasal ve mekanik direnç, parlaklık, yapışkanlık, esneklik ve solvent ayrıştırıcısı gibi özellikleri de verirler.

Renklendirici bütün boya çeşitlerinde veya pigment renklerinde mevcuttur. Boyalar normal olarak solventlerin içerisinde çözünürler ve son derece saydamdırlar.

Üretim süresince, pigmentler iletim vasıtasına ilave edilir ve arzu edilen tanecik ölçüsünü başarmak için mekanik yollarda dağıtılır. Yapışkanlığı ayarlamak için solvent ilave edilir. Mürekkebin özelliklerini kuvvetlendirmek için çeşitli katkılardan küçük miktarlar kullanılır. Örneğin, balmumu kayganlığı veya mor dayanıklılığı arttırır.

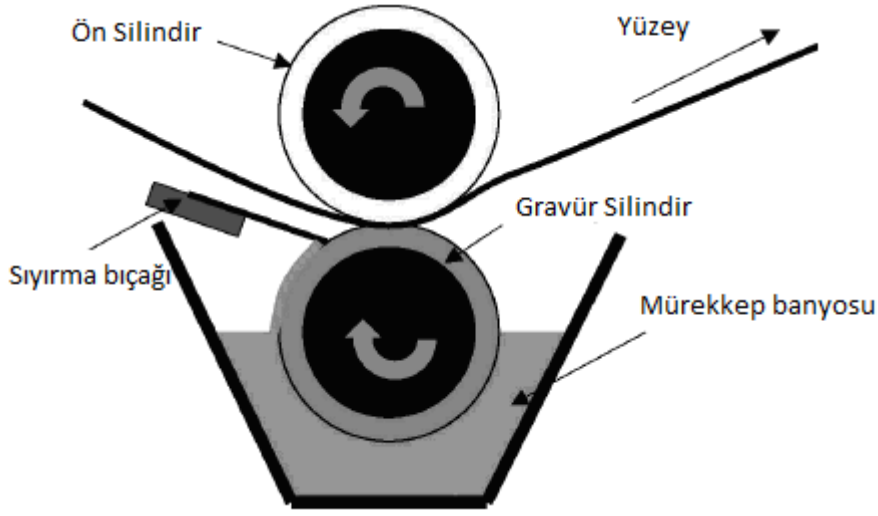
Su bazlı mürekkeplerin iletim vasıtaları genellikle amonyaktan veya amonyakta çözülebilir protein, kazein, esterlenmiş reçineler, akrilik kopolimerler veya bunların karışımından yapılır. Su bazlı mürekkeplerin avantajları, renk tonu sabitliği, problemsiz basılabilirliği, havayı kirletmeme ve yangın tehlikesinin olmamasıdır. Su bazlı mürekkepler sulandırıcı olarak ve malzemeleri yıkamak açısından ucuz ve uygundurlar. Dezavantajları ise zayıf parlaklık verme özelliği, emici olmayan yüzlerde yavaş kurumasıdır.

Solvent kaynaklı mürekkeplerin kullanımını azaltmak konusunda mürekkep sanayi; su bazlı mürekkep sistemini, halen mevcut hammaddelerin kullanımıyla veya yeni reçine geliştirmek için yoğun bir şekilde araştırma çalışmaları yapmaktadır.

2.7.3 Rotogravür baskı

Kağıt, karton, alüminyum folyo ve plastik filmlerin başarılı bir şekilde basılmasını sağlayan yöntem, üstün kaliteli baskı işlerinin çok hızlı yapılabilmesi için kullanılan bir baskı tekniğidir. Kalıp hazırlama ve ön hazırlık maliyetinden ötürü yüksek tirajlı ve süreklilik az eden işlemler için uygundur. Gravür baskı tekniğinin çok geniş bir baskı yelpazesi vardır. 50 cm'den 4 metreye kadar genişlikte, yaklaşık 1 km/dk hızla basım yapılabilir.

Şekil 2.4'de rotogravür baskı sistemi şematik olarak gösterilmiştir. Rotogravür baskı sistemi; genel anlamda kalıp üzerine oyulmuş olan binlerce iğne deliği şeklinde çukurcukların içine yerleşmiş mürekkebin, emici olan veya emici olmayan malzemeler üzerine uygun bir basınç altında transfer edilmesidir. Söz konusu bu sistemde baskı altı malzemesine görüntüyü veren yani baskı yapan kısımlar, görüntü vermeyen baskı yapmayan kısımlardan daha çukurda olduğundan Almanca bir sözcük olan Tief (derin), Druck (baskı) yani Tiefdruck (derin, çukur baskı) adını almıştır [28].



Şekil 2.4 Rotogravür baskı sistemi şeması.

Bu baskı sisteminde basılacak iş, metal bir silindir yüzeyine küçük hücreler şeklinde oyularak hazırlanır. Bu amaçla orjinalden pozitif filme renk ayrımı yapılır, opak karta basılır, sonra opak karttan bakır kaplı silindire kazınır. Çok sayılı baskı için, silindirin aşınma direncini arttırmak için krom kaplama yapılır. Ancak, son teknolojiyle film, kart kullanmaksızın bilgisayardan doğrudan silindire kazıma yapan kalıp hazırlama yöntemleri geliştirmiştir. Gravür baskı tekniğinin çok geniş bir baskı yelpazesi vardır. 50 cm'den 4 metreye kadar genişlikte, yaklaşık 1 km/dk hızla basım yapılabilir.

Rotogravür baskı sisteminde kalıp silindiri, uygun viskozite değerinde mürekkep bulunan bir hazne içerisinde sürekli dönmektedir. Baskı için hazırlanmış kalıp, baskı esnasında mürekkep ile kaplanır. Silindirin tümüne verilen ve çukurlara dolan mürekkebin fazlası özel bir sıyırma bıçağı (doktor blade=rakle) kullanılarak silindir yüzeyinden sıyrılır. Oyulmuş bölgelerde kalan mürekkep ise doğrudan doğruya bir basınç etkisiyle basılacak yüzeye transfer edilir. Mürekkep aktarımı mikron düzeyinde küçük girintilerden yapıldığı için son derece net görüntü elde edilir.

2.7.3.1 Rotogravür baskı mürekkepleri

Gravür mürekkepleri, baskı hücrelerini doldurabilecek akışkanlıkta olmalıdır. Bu nedenle, 50-500 mPa.s ve düşük yüzey gerilimleri olan, göreceli olarak düşük viskoziteli olmalıdır. Katı madde %30'dan düşük olmalıdır. Yüksek viskoziteler,

düşük baskı hızlı sistemlerde çalışır. Süreç çok hızlı işlediğinden, kurutma performansı için, uçuculuğu yüksek solventler kullanılır.

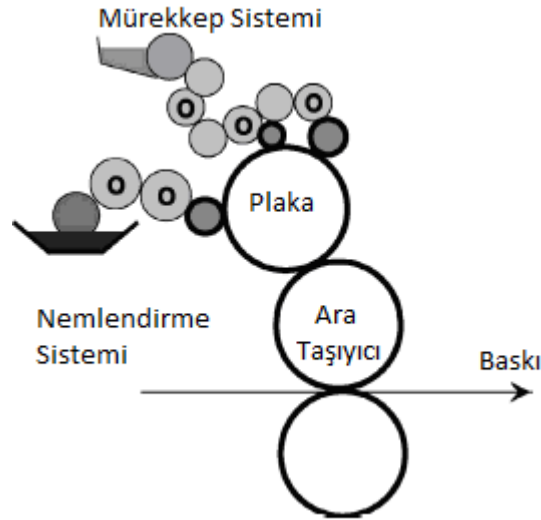
2.7.3.2 Rotogravür baskı kullanım alanları

Bu ambalaj tekniğinin en yaygın kullanıldığı alan ambalaj sektörüdür. Ambalaj malzemelerinden kartonlara baskı kolayca yapılabilir. PET, PP gibi plastik filmlerde baskının gerçekleşmesi için yüzeyleri korona işlemine tabii tutulurlar. Alüminyum folyolar emici olmadıklarından, plastik filmlerdeki durum onlarda da geçerlidir. Filmlerde örtücü mürekkepler tercih edilmesine rağmen, folyolarda parlak yüzeyi gösteren transparan mürekkepler yeğlenir [29].

2.7.4 Ofset baskı sistemi (Litografik baskı)

Başlangıcı kalıp üzerinde görüntü elde edebilme kimyasal olayının temeli sayılan taş baskı (litografi) sistemine dayanan ofset baskı sistemi, baskı kalıbında görüntü olan yerler ile görüntü olmayan yerler arasında yükseklik farkı olmadığı için, "düz baskı sistemi" olarak da adlandırılır. Sistemin esası; yağ bazlı mürekkebi ile suyun birbirine karışması ilkesinden yararlanılarak, basılması istenen imgenin kağıt, karton veya teneke gibi materyaller üzerine kopyalarının çıkarılmasıdır. Ofset baskının en yaygın kullanıldığı ambalajlar; katlanır karton kutu, çikolata ve şekerlemeler için çok renkli ambalajlar kağıdı ve teneke kutulardır. Etiketlerde bu yöntemle basılabilir [30].

Baskı aşamasında kalıba önce, üzerinde nemlendirme suyu bulunan nemlendirme merdaneleri temas ettirilir. Kalıp yüzeyinde pürüzlü (grenli) olan baskı yapmayacak yüzeyler nemlendirme suyu ile ıslanır. Diğer emülsiyonlu yüzeyler ise kuru kalır. Sonra baskı kalıbının üzerine mürekkep merdaneleri temas ettirilerek, mürekkep verilir. Bu kez mürekkep, yapısındaki yağ nedeniyle ıslak yüzeylere tutunamaz, kuru olan baskıyı yapacak emülsiyonlu yüzeylere tutunur. Kalıp üzerinde olan görüntü kalıp ile blanket (kauçuk) silindirinin teması ile blankete aktarılır. Şekil 2.5'de ofset baskı sistemi şemasında görüldüğü üzere, blanket üzerinde oluşan görüntü terstir. Blanket ile baskı silindiri arasındaki forsanın (basıncın) etkisiyle, aradan geçen baskıaltı malzemenin üzerine görüntü düz olarak aktarılır. Daha sonra basılmış malzemeler, taşıyıcı makaslar tarafından istif bölümüne nakledilir.



Şekil 2.5 : Ofset baskı sistemi şeması.

2.7.4.1 Ofset baskı mürekkepleri

Litografik baskı işleminde mürekkep viskoziteleri, yapışma ve kimyasal özellikleri, sadece sınırlı bir aralıkla ifade edilir. Ofset baskıda, yüksek katı içerikli yağlı hamur mürekkepleri kullanılır. Viskozitesi 40-150 Pa.s arasındadır. Katı madde ve yağ oranı 30-50 % arasındadır [31].

2.8 Mürekkep Üretiminde Kullanılan Ham Maddeler

Ambalaj sanayinde kullanılan matbaa mürekkepleri; selülozik, poliamid, poliüretan maleik reçineler, ketonaldehit reçineler, mpdifiyeye rosinler, polivinil klorür, polivinil butiral, termoplastik akrilikler ve bunların değişik kombinasyonları ile su esaslı akrilik reçine dispersiyon ve emülsiyonları içerir. Özellikle organik çözücü ile seyreltilen sistemlerde adhezyon artırıcı titan ve silan türevleri de bulunabilir.

Kullanılacak baskı sistemi ne olursa olsun mürekkeplerin yapısında dört ana ham madde grubu bulunur. Bunlar:

- Pigmentler
- Bağlayıcılar
- Solventler
- Katkı Maddeleri

2.8.1 Renklendirici kısım (Pigment)

Mürekkeplerin birincil hammaddesini pigmentler meydana getirir. Pigmentler, Boya, pingere - kelime olarak 'pigment' Latince pigmentum türemiştir. Amerikan Pigment Üreticileri Birliği (CPMA) tarafından tanımlanmış ve uluslararası alanda kabul görmüştür. Çizelge 2.6'da CMYK mürekkepleri pigment listesi belirtilmiştir.

Boyar maddeler hem mürekkebe rengini verirler, hem de basılan mürekkep filminin şeffaf veya örtücü oluşunu, ışık ve kimyasal maddelere karşı dayanıklılık derecesini belirler. Pigmentlerin renk verme güçleri (renk şiddetleri), nüansları ve dayanıklılık özellikleri kimyasal yapılarına göre değişir. Bu nedenle, mürekkeplerin kullanım yerlerine göre pigment seçimi yapılır. Kuşkusuz ambalaj malzemesi için en uygun mürekkep reçetesini oluşturmak, uygun olarak üretmek, mürekkep üreticisinin görevidir [32].

Çizelge 2.6 : CMYK mürekkepleri pigment listesi.

Proses Rengi	Pigment Adı	Genel İsim	Cas No
Sarı	Diartlit Sarı AAA	C.I. Pigment Yellow 12:1	86349-57-7
Magenta	Litol Rubin	C.I. Pigment Kırmızı 57:1	5281-04-9
Cyan	Ftalosiyanin Mavi GS	C.I. Pigment Mavi 15:3	147-14-8
Siyah	Alkali Mavi Tonlu Karbon Siyahı	C.I. Pigment PBK- 7/Alkali Mavi 61	98615-67- 9/1324-76-1

Mürekkeplerin rengini oluşturan boyar maddeler iki sınıfa ayrılır. Bunlar :

- Anorganik Pigmentler

Doğal Anorganik Pigmentler (tebeşir vd.)

Yapay Anorganik Pigmentler (TiO₂,krom sarısı, demir oksit vd.)

Metal tozları (alüminyum tozu, bronzlar)

Karbon pigmentleri (karbon siyahı, grafit)

- Organik Pigmentler

Doğal organik pigmentler (indigo vd.)

Yapay organik pigmentler

Söz konusu pigmentlerde aranan başlıca özellikler şöyledir : Dispersiyon gücü yüksek, esneklik, ışığa mukavemet, uygun reolojik özellikler, suya, asitlere, bazlara, çözücülere dayanıklılık ve ısıya mukavemettir.

Anorganik pigmentler genellikle ucuz, ısı ve ışığa mukavim, boyama gücü zayıf, örtücülüğü ve yoğunluğu yüksek pigmentlerdir.

Organik pigmentler ise pahalı, ısı ve ışığa karşı mukavemeti az, parlak, boyama gücü yüksek, yoğunlukları düşük pigmentlerdir.

Flekso ve tıfırluk mürekkeplerinin imalatında boyama gücü yüksek olan pigmentleri seçmek gerekir. Çünkü bu baskılarda mürekkep kalınlığı 2 ile 8 mikron arasındadır.

Trikromi baskılarda ise sarı, kırmızı ve mavi mürekkep üst üste bastığı için birbirlerinin rengini örtmemeleri gerekir, yani transparan olmalıdır. Dolayısıyla yine boyama gücü yüksek, ancak örtme gücü düşük pigmentler kullanılmalıdır. Bu pigmentler de organik pigmentlerdir.

Pigmentin mürekkebin içinde homojen dağılmasını sağlamak için, ezme makinelerinde ezilmesini sağlamak gerekir. Bunun için viskozitesi yüksek ve partikül boyutu büyük olan pigmentler için en çok 3 bilyeli değirmen sistemi kullanılır. Diğer yandan kum ve boncuk değirmenler kullanılmaktadır ancak yüksek viskoziteli ve büyük partiküllü sistemler için çok verimli olmamaktadır [33].

2.8.2 Bağlayıcı kısım (Reçine - Yağ)

Bağlayıcılar (vernikler), mürekkebin baskı makinesi merdanelerinden transfer olarak baskı kalıbına (klişe) taşınmasını oradan da baskı materyali yüzeyine aktarılmasını sağlar. Baskı yüzeyinde mürekkebin kuruma, materyale yapışma (adezyon), parlaklık, ısı direnci gibi özelliklerini mürekkebin içerdiği bağlayıcılar belirler. Bağlayıcının iki ana görevi vardır. Birincisi pigmenti basılabilir bir yapıya getirmek, yani pigmenti ıslatmak, mürekkep ünitesinden ve kalıptan geçirerek baskı altı malzemesine taşımaktır. İkinci olarak pigmenti kararlı hale getirmek ve bağlamak,

öyle ki tekrarlanabilir bir baskı elde etmek ve baskının kimyasal, fiziksel ve mekanik zorlamalara dayanmasını sağlamaktır. Buna parlaklık, çizilme ve sürtünme dayanıklılığı da dahildir.

Bağlayıcılar, doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılır;

Doğal reçineler, ilk olarak muhtemelen Hint-Avrupa kökenli olarak bulunmuştur. Semi-solid olarak ilk defa kullanılmaya başlanmıştır. Daha sonra fenol, kumoron ile yarı sentetik hale getirilmiştir.

Sentetik reçineler, çok çeşitlidir. Her biri değişik fonksiyonlara sahiptir. Baskı yüzeyine, baskı çeşidine göre değişik reçineler kullanılır. Flekso sistemler için kullanılan reçineler, poliamid, nitro selüloz, maleik reçine, ketonik reçine, epoksi reçine, poliüretan gibi reçineler kullanılır [34].

Flekso bağlayıcıları boya ünitelerinin kısa olması nedeniyle yağsız olmalıdırlar. Bu yüzden de flekso bağlayıcılarında, yağ yerine inceltici ve çözücü maddeler bulunur. Bunlar etil alkol, izopropil alkol olabilir . Reçinenin salımını kolay yapabileceği solvent seçilmedir. Kuruma zamanı baskıda önem arz eder [35].

2.8.3 Çözücü ve inceltici kısım (Solvent)

Solventler ve dispersiyon taşıyıcı sıvılar (su vb.) kaplama endüstrisinde kilit bir rol oynar. Maliyet, çevresel, kanuni sebepler mevcut formülasyon çalışmalarına minimum ve uygun solvent kullanımını gerektirir. Örneğin, formülatör, film oluşumu sırasında, filmi tamamen bırakmayan solvent kullanıldığında, solvent plastikleştirici görevi görür ve reçinenin Tgsini düşürür. Bu da filmin kaplama özelliklerini zayıflatır. Aynı durum, solventin reçine yüzeyde kürleşmeden ayrılması durumunda da geçerlidir. Formülatör çözücü seçimi ve kullanımı için bu duruma dikkat eder [36].

Seyreltici, çözücü sıvı maddelere verilen genel addır. Boyar maddelerde çözücü, pigmentlerde ise homojen dağıtıcı (dispersiyon) etki gösterirler. Çözücüler pigmentleri molekül yapılarını bozmadan disperse ederler. Dispersiyon pigmentin tane büyüklüğünü etkileyen bir işlemdir. Dispersiyon sırasında pigment partikülleri fazla ufaltılırsa kristal modifikasyonu bozularak pigment renk değiştirir.

Çözücüler alifatik ve aromatik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Alifatik çözücüler direkt petrol türevidir. Parafinik yapıda yağa benzeyen white sprit, mazot, gaz, benzin gibi sıvı maddelerdir.

Aromatik çözücüler ise, daha çok kömür katranı türevleridir. Toluen, ksilen, aromatik çözücülere örnek verilebilir. Petrolün içinde de çok az aromatik yapı vardır. Aromatik yapı çözücüyü daha uçucu yapar. Bir mürekkep sisteminde fazla uçuculuk isteniyorsa aromatik yapıya ihtiyaç vardır.

Çözücünün sisteme etkilerini ek olarak şöyle vermemiz mümkündür :

- Viskoziteyi istenen seviyeye getirerek, uygulanacak yüzeye temasının sağlanması
- Yüzey geriliminin dengelenmesi
- Kuruma süresinin ayarlanması

Buharlaşma oranı, güçlü bir şekilde sıcaklık ve hava akış oranları etkilenir. Çizelge 2.7 de solventlerin kaynama noktası, buhar basıncı ve buharlaşma hızı listelenmiştir.

Dietil eter ve n-bütil asetat, solventler arasında referans standart olarak kullanılmıştır. Solventlerin karışım içindeki buharlaşma hızı ile tek başlarına buharlaşma hızları bir değildir. Moleküller arasındaki çekim kuvveti ve bağlayıcının etkisi değişkenliğin sebebidir. Tek başına kaynama noktaları, buharlaşma indeksleri kabaca solvent seçimi için fikir verebilir.

Çizelge 2.7 : Solventlerin kaynama noktası, buhar basıncı ve buharlaşma hızı.

	Kaynama Noktası(⁰ C)	Buhar Basıncı (20 ⁰ C)	Buharlaşma hızı(kPa)
Aseton	56.1	25.2	7.7
MEK	79.6	9.4	4.6
Etil asetat	77.1	9.7	4.1
Toluen	110.6	2.9	2
Isobutil Asetat	118.0	1.7	1.4
n-Butil Asetat	126.1	1.3	1
Sikloheksanon	155.6	0.9	0.3
Bütil Glikol	170.6	0.08	0.1

Yüzey gerilimine, sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvveti (uyum) neden olur. Sıvı içindeki tüm moleküllere her taraftan eşit etkileşim vardır, ancak yüzey üzerinde tam olarak diğer moleküller ile çevrili değildir. Sonuç olarak, yüzey üzerine bitişik olan moleküllere daha güçlü örtüşmektedir. Çizelge 2.8'de gözlemlenen yüzey gerilimi metre kare başına düşen enerji başka bir deyişle, birim yüzeye uygulanan kuvvet olarak tanımlanır.

Yüzey gerilimi, mürekkep ve boya formülasyonlarında için büyük önem taşımaktadır ve büyük ölçüde aşağıdaki özellikleri etkiler:

- Islatma ve yapışma
- Film oluşturma
- Pigment dispersiyonu
- Uygulama [37]

Çizelge 2.8 : Polarite ve yüzey gerilimi.

Solvent	Yüzey Gerilimi@ 25 °C (N m ⁻¹)	Polarite
Su	0.070	Yüksek
Etil Asetat	0.024	↑
n-Hekzan	0.018	Düşük

Flekso ve tıfdruck baskı sistemlerinde özellikle yüksek uçuculuk özelliğine sahip çözücüler kullanılır. Mürekkeplerde yüksek uçuculuk birbiri ardına hızla basılan renkli mürekkeplerde hızlı kuruma ve arka vermemesini sağlamak için gereklidir. Tıfdruck baskıda her baskı bir sonrakinden mutlaka kuru olmalıdır. Flekso baskıda ise bir önceki baskının tamamen kuruması gerekmez.

Ofset ve tipo mürekkeplerinde ise yüksek kaynama noktalı çözücüler kullanılır.

Flekso ve tıfdruck mürekkeplerinde kullanılan çözücüler birkaç çözücünün kombinasyonu şeklinde olabilir. Bu durumda çözücü kombinasyonunda kullanılan çözücülerin uçuculuk değerleri birbirine yakın olmalıdır. Çözücü kombinasyonu basılabilirlik, kuruma hızı ve ekonomik değerleri etkiler [38].

2.8.4 Yardımcı (katkı) maddeler

Yardımcı malzemeler, baskı metoduna uygun olarak bağlayıcının pasta veya akışkan bir vernik haline getirilmesine rol oynar. Katkı maddeleri olarak wax, kaydırıcılar, yüzey düzenleyiciler, köpük kırıcılar, plastikleştiriciler ve birleştirici ajanlar örnek gösterilebilir.

Pigment ıslatıcı ve dispersiyon haline getirici maddeler, genel işlemi üç aşamalı olarak kabul edilebilir:

(1) Islatma

(2) Dağılma

(3) Stabilizasyon

Mürekkepte kullanılan diğer ana katkı maddelerinin temel özellikleri şöyledir :

Plastikleştiricilerin amacı:

- Bağlayıcıya elastikiyet verir
- Bazı maddelerin adezyon özelliğini artırır.
- Solventlerin baskılı malzeme üzerinden buharlaşma hızını etkiler

Wax ve kaydırıcının amacı:

- Baskılı yüzeyin çizilme ve sürtünme direncini artırır.
- Bloklamayı önler.

Ayrıca, makine içerisinde özellikle su bazlı mürekkep kullanımı sırasında silikon veya hidrofobik fume silika bazlı köpük kesiciler kullanılır [39].

2.9 Mürekkep sektöründe kullanılan reçineler

Reçine, katı ya da yarı akışkan, kristalleşmesi güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve eriyen maddedir. Reçineler güçlü yapıştırma, çevre ve atmosfer şartlarına yüksek dayanım ve yüksek mekanik özellikler gösterirler. Reçineler, bitkilerde bir yağ içerisinde erimiş halde veya zamkılarla birlikte bulunurlar. Çamgiller, baklagiller, maydanozgiller gibi familyalarda reçine taşıyan bitkiler çoktur. Bu bitkilerde reçineler salgı kanallarında toplanır [40]. Reçineler bitkilerden saf olarak elde edilmeyip, yağ gibi çeşitli maddelerle karışım halinde elde edilir. Reçine elde etmek için bitkinin kabuğu özel

bir bıçakla çizilir. Sonra balyozla dövülerek veya alevle yakılır. Bazı bitkilerde ise reçine; etanol, eter gibi maddelerin yardımıyla, tüketme metodu ile elde edilir. Bugün sanayide tabii reçinelerin yerini büyük ölçüde suni reçineler almıştır. Suni reçineler, fiziksel yönden tabii reçinelere benzerse de kimyasal yönden farklılıklar gösterir. Suni reçineler en çok plastikte, yapıştırıcı, vernik ve iyon değiştiricilerin üretiminde kullanılır [41].

2.9.1 Karbonil grubu

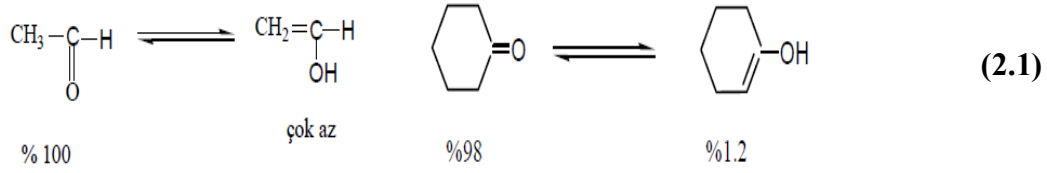
Karbonil grubu ($C=O$), oksijenle çift bağ oluşturmuş bir karbon atomu taşır. Merkezleşme sonucu oluşan karbon çekirdeği etrafındaki üç tane sp^2 orbitali ile karbonil karbonu üç ayrı atoma σ (sigma) bağları ile bağlanır. Geriye kalan p orbitali, oksijenin p orbital ile girişimde bulunarak bir π (pi) bağı oluşturur [18]. O bağları aynı düzlem üzerinde olup, bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. π bağı, bu σ bağları düzleminin altında ve üstünde yer alır. $C=O$ çifte bağındaki karbon (C) ve oksijen (O) atonları farklı elektronegativiteye sahiptirler, bu yüzden bağdaki elektronları (e^-) eşit olarak paylaşılmamıştır. Özellikle π bağları e^- 'leri kuvvetle O atomuna doğru çekildiğinden $C=O$ bağı polardır ve dipolmomente sahiptir [42].

2.9.2 α -Hidrojenlerin asitliği ve reaksiyonları

Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenlerin asitliği, asetilen hidrojeninin asitliğinden ($K_a = 10 - 25$) daha fazla, alkolün asitliğinden ($K_a = 10 - 18$) daha azdır. Bunun nedeni α - hidrojeni ayrıldığı zaman geri kalan anyonun rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Genel olarak anyon ne kadar kararlı ise, protonun asitliği o kadar yüksektir [43].

2.9.3 Keto-enol tautomerisi

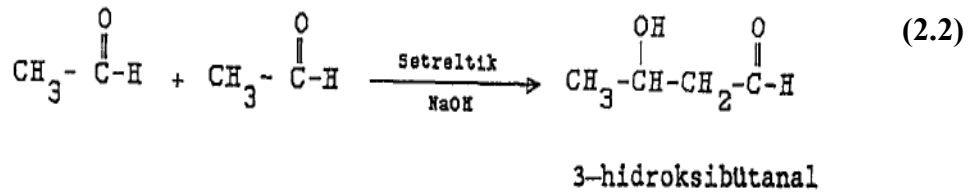
Molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısıyla enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol oranı çok azdır. Bunun nedeni karbon-oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir(β - diket onlarda olduğu gibi [44].



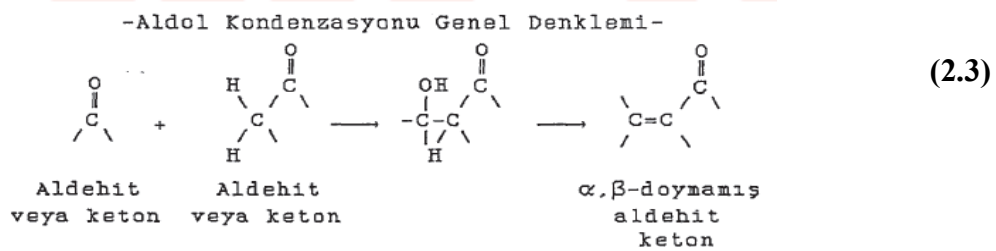
2.9.4 Aldol kondenzasyonları

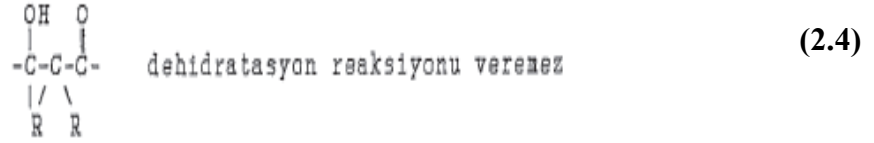
Aldol kondensasyonu reaksiyonları ise; bazik ortamda aldol ürünü ısıtılırsa, yapıdan su ayrılması meydana gelir. Bu ayrılma α -hidrojenlerinin asitliği ve ürünün içerdiği konjuge ikili bağ nedeniyle kolayca oluşur. Sonuçta; ürün aldol halinde elde edilemez ve yerine türevi olan "enal" şeklinde elde edilir. Bu reaksiyona aldol kondensasyonu adı verilir ve aldol ürünü yerine aldol kondensasyonu ürünü olan α,β -doymamış aldehit meydana gelir [45].

Aldol terimi asetaldehitin seyreltik bazik ortamda kendi kendine oluşturduğu 3-hidroksibütanal bileşiğinden kaynaklanmaktadır.



Bu bileşik içerdiği alkol ve aldehit fonksiyonel gruplarından dolayı aldol olarak tanımlanır. "Aldol Kondenzasyonu" terimi ise 13-hidroksi aldehit veya 13-hidroksi keton (aldol, ketol) veya bunların dehidratasyon ürünlerini veren aldehit ve ketonların reaksiyonlarını tanımlamak için kullanılmaktadır.





Normal olarak beklenen aldol kondenzasyonu ürünü bir α,β -doymamış aldehit veya ketondur. Fakat unutulmaması gereken konu β -hidroksi bileşiğinin α -konumundaki karbon atomunun hidrojen içermediği durumlarda (α -hidrojeni) β -hidroksi bileşiğinin dehidratasyon reaksiyonu veremediğidir.

Basit alkallerin de bazik ortamda kolaylıkla dehidratasyon reaksiyonu vermeleri beklenemez. Karbonile göre α -konumunda olan aldol -OH'ı, kararlı α,β -doymamış aldehit veya keton oluşturabildiği durumlarda kolaylıkla dehidratasyon reaksiyonu verir. Bu kuvvetli baz. Uzun reaksiyon süresi, yüksek sıcaklık gibi nispeten kuvvetli reaksiyon koşulları altında olur. Dehidratasyon reaksiyonu ayrıca asitlendirme esnasında ya da ürünün distilasyonu sırasında da gerçekleşebilir.

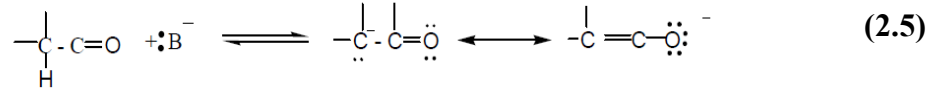
Aldol kondenzasyonu terimi zaman zaman "aldol-tipi-kondenzasyonlar" diye adlandırılan R_2CHX veya RCH(X)Y birleşikleriyle (X veya Y: COOR , CONHR , CN , NO_2 , SO_2CH_3 , R =alkil, aril veya hidrojen) bir aldehit veya bir ketonun verdiği reaksiyonlar için de kullanılır. Aldol kondenzasyonu reaksiyonlarına benzer olan bu reaksiyonlar sonucunda bir hidroksi bileşiği veya onun dehidratasyon ürünü ortaya çıkar. Claisen, Knoevenagel, Reformatsky reaksiyonları gibi .

2.9.5 Bazik ortamda aldol kondenzasyonu

Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol kondenzasyonunun verimi açısından çok önemlidir. Bazik katalizör olarak NaOH , KOH , Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , KCN , toprak alkali metallerin alkoksitleri, Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır. Uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH

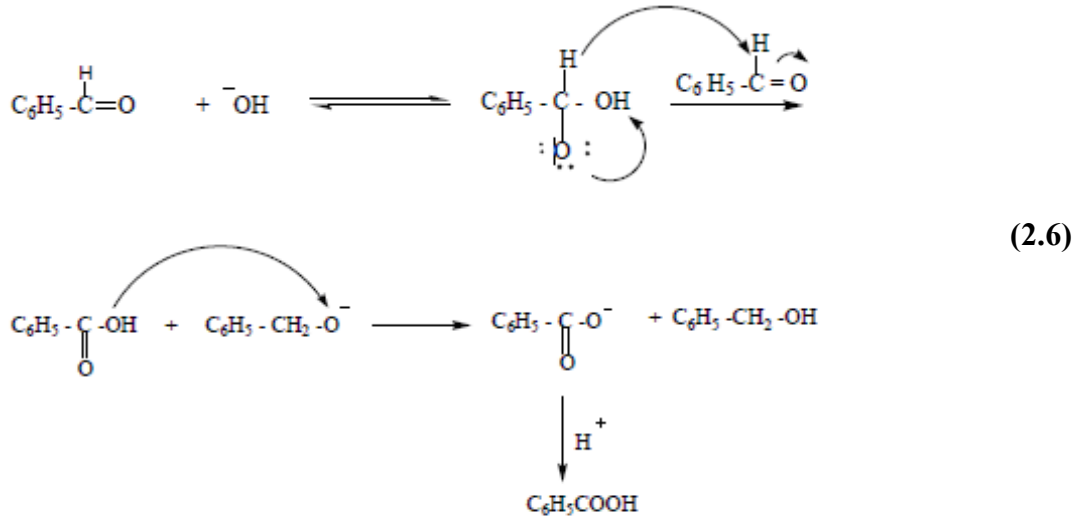
değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol kondenzasyonu da üç aşamada oluşur

1.Aşama: α - hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirilir. [46].



2.9.6 Cannizaro Reaksiyonu

α -hidrojeni içermeyen aldehytler, derişik alkali hidroksiller ile kendi molekülleri arasında redoks reaksiyonuna uğrayarak bir alkol ve bir karboksilik asit oluşturlar. α -hidrojeni içerenler aynı koşullarda aldol tipi kondenzasyon verirler. Canizzaro reaksiyonunun 1. basamağında OH grubu aldehit molekülüne nükleofilik olarak katılır ve bir ara ürün iyonu oluşur. Bu iyondan bir: H (hidrür) iyonu ayrılarak ikinci aldehit molekülüne katılır ve alkol oluşur. Diğer molekül ise karboksilli aside yükseltgenmiştir. Canizzaro reaksiyonu α -hidrojeni içermeyen iki farklı aldehit arasında da oluşabilir. Bu aldehitlerden birinin formaldehit olması halinde reaksiyon formaldehitin yükseltgenmesi ve diğer aldehitin indirgenmesi ile sonuçlanır [47].



2.9.7 Ketonik reçineler

2.9.7.1 Siklohekzanon-formaldehit reçinesi

Siklohekzanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile yapıştırıcı olarak kullanılan termoplastik reçine elde edilir. Siklohekzanon formaldehit reçinesinin oluşumuna ait reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir [48].

Siklohekzanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır. Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için siklohekzanonformaldehit reçinesinden elde edilen NCO– sonlu prepolymerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [49].

2.9.7.2 Ketonik reçinelerin kopolimerleri

Ketonik reçinelerin farklı monomerler ile kopolimerleri elde edilebilir. Ketonik reçine olarak en çok kullanılanlar siklohekzanon-formaldehit (CF) reçinesi ile metil etil keton–formaldehit (MEKF) reçinesidir. Ketonik reçine kopolimerleri iki şekilde elde edilebilir.

1. In situ modifikasyon yöntemiyle,
2. Reçine üretildikten sonra oksidasyon veya radikal polimerizasyonu yöntemiyle,
1. In situ modifikasyon yöntemiyle ketonik reçine kopolimerleri eldesi: Ketonik reçinenin üretimi esnasında, Poli dimetil siloksan (PDMS) Polikarbazol, Oligokarbazol ile reçinelerin blok kopolimerleri sentezlenmiştir
2. Reçine üretildikten sonra oksidasyon veya radikal polimerizasyonu yöntemiyle ketonik reçine kopolimerleri eldesi[50].

2.9.8 Formaldehitin aktif hidrojen içeren bileşiklerle reaksiyonları

Üre, melamin, fenoller ve keton gibi formaldehit ile reaksiyona giren bileşikler formaldehit miktarına bağlı olarak değişik reaksiyon şartlarında mono metilol, dimetiloller gibi metiloller oluşturabilir. Oluşan metiloller arasında reaksiyon deva ederek reçine oluşumu söz konusu olabilir.

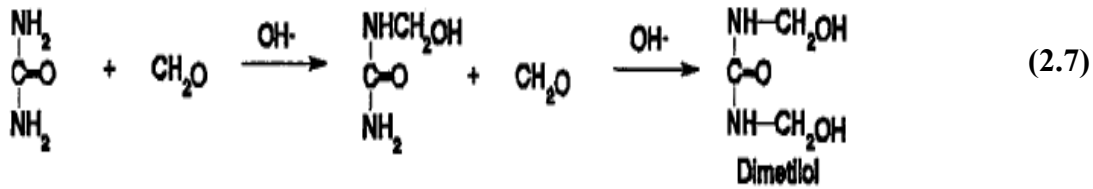
Üre aldehit reçine dahil olmak üzere, amino reçineler, melamin- formaldehit reçine ve üre isobutyraldehyde (UIF) reçinesi, geleneksel üre veya melamin ve tek başına

hiç bir zaman iyi termal stabilite ve sararma direnci veremeyen formaldehit kullanılarak hazırlanır [51-53].

2.9.8.1 Üre formaldehit reaksiyonları

Üre ile formaldehit arasındaki reaksiyon uzun yıllardan beri çalışılmış ve bugün üre-formaldehit reçineleri bütün dünyada belli bir düzeye ulaşmıştır. Üre formaldehit arasındaki reaksiyonda çok miktarda parametre mevcuttur. Bunların sırasıyla üre-formaldehit mol oranı, sıcaklık ve ortamın pH'ıdır.

Üre ile önce monometilol ve α , α' -dimetilol üre oluşur [54]. Mono ve dimetilol üre, daha kuvvetli şartlarda reçineleşmeye gider. Hem katılma, hem de kondenzasyonun gerçekleşmesi için pH'ın 4-6 arasında olması gerekmektedir.



1970lerden bu yana, aldehit reçineler, endüstriyel anlamda isobütral aldehit , formaldehit ve ürenin reaksiyonundan elde edilmiştir. İsobütral aldehit ve fenolden oluşan aldehit reçineler, hot melt yapıştırıcılarında kullanılır.

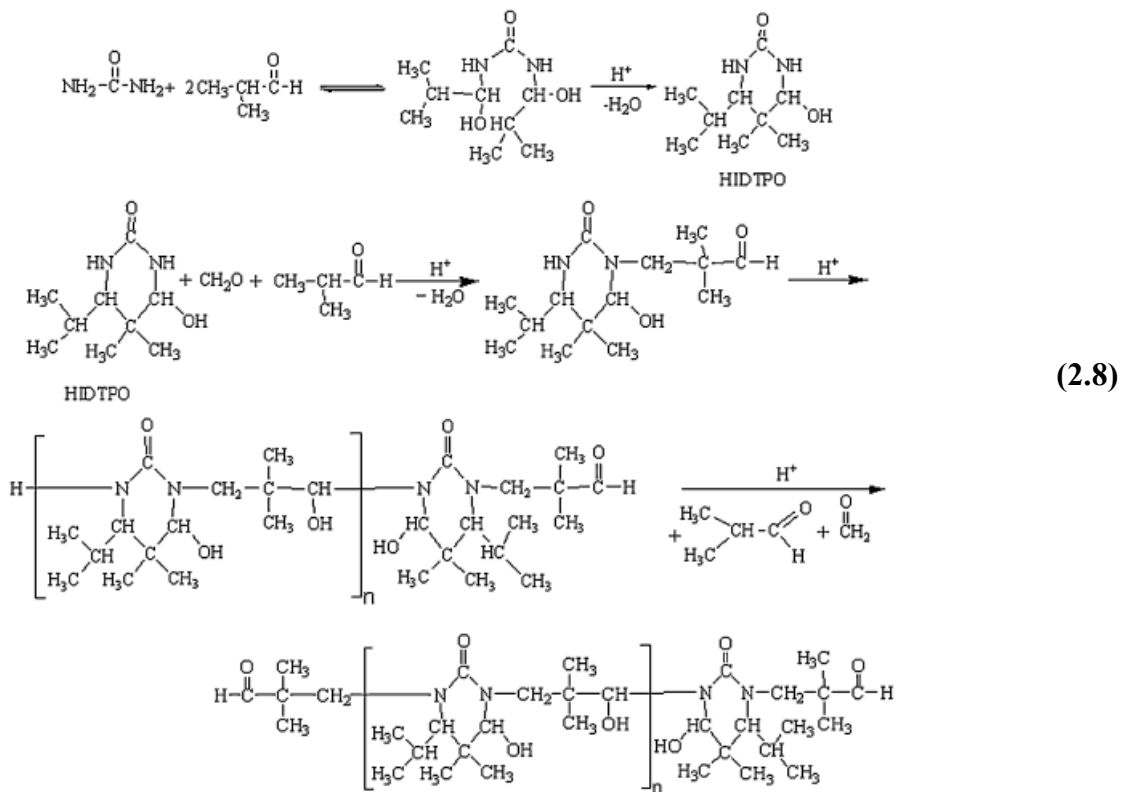
Bazı aldehit reçineler, pigment ıslatma sistemlerinde geniş çözünürlük ve uyumluluğa sahiptir. Çok yüksek pigment bağlama kapasitesi ve düşük viskozitesi sebebiyle, boya endüstrisinde kullanılan bir reçinedir [55].

2.9.8.2 Üre-izobutil aldehit reçineler

Amino reçineler arasında UIF reçineler, iyi performansa sahiplerdir ve yaygın olarak üre, izobütiraldehit ve formaldehit ile tek veya iki aşamalı metot ile sentezlenebilir[56-58]. Oluşan reçine, termal stabilitesi yüksek, açık renkli, sararma direnci iyi ve yüzeye sertlik verici etkiye sahiptir. Alkid ve nitro selüloz bazlı kaplamalarda kullanılır [59].

2.9.8.3 İki aşamalı UIF reçine sentezi

İlk olarak, üre ve izobütiraldehit bir elektrikli karıştırıcı, bir termometre ve reflux sistemi ile donatılmış bir 500 mL dört-boyunlu bir cam şişe içine, 1/2 molar oranında reaksiyona sokulur. İçerisine katalizör olarak H_2SO_4 damla damla eklenir. Reaksiyon $80\ ^\circ C$ 'de 3 saat devam eder. İkinci olarak, izobütiraldehit ve formaldehitin bir miktar daha ilave edilir Karışım, $90\ ^\circ C$ 'ye ısıtılırken Ksilen sisteme eklenir, sulu faz sistemden çekilir ve 10 kere distile su ile yıkanır. İlk aşama sonunda ve 4-hidroksi-6-izopropil-5,5-dimetil-tetrahidro-pirimidin-2-on (HIDTPO) açığa çıkmıştır ve ikinci olarak formaldehid ve izobütiraldehit ile reaksiyona sokulur ve UIF reçine kademeli olarak elde edilir [60].



Endüstriyel ölçekte, üre ve alifatik aldehit kondenzasyonundan oluşan Laropal A 81'in kullanıldığı bilinmektedir. Boya ve mürekkep endüstrisinde, parlaklık artırıcı, kuruma performansını geliştirici, viskozite düşürücü olarak görev yapar. Düşük viskoziteli oluşu, pigment ıslatma özelliği verir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Kloroform

Asetonitril

Piridin

Iso Propil Alkol

Metoksi Propanol

Dietil Eter

Toluene

Metil Alkol

Etil Asetat

Etil Alkol

Hekzan

Carbon Tetra Chloride

Siklo Hekzanon

Potasyum Hidroksit

Pridin Asetik Anhidrit

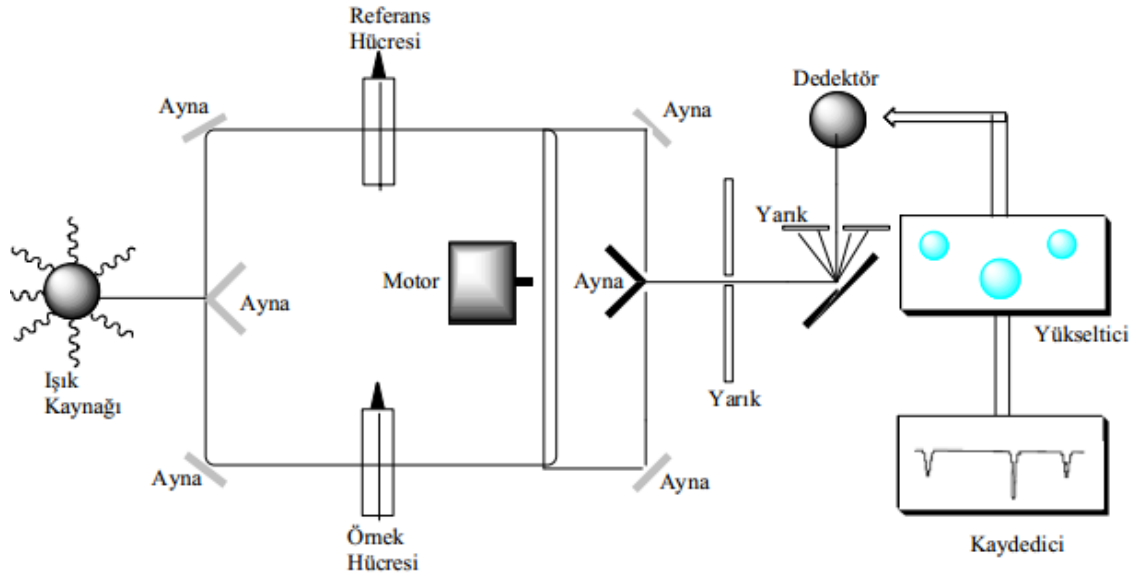
Di metil Sülfoksit

3.2 Kullanılan Aletler

3.2.1 FT- IR spektrofotometresi

IR spektrumları, JASCO FT-IR 5300 (Jasco, Tokyo, Japan) cihazında KBR diskleri ile kaydedilmiş, dalga sayısı cm^{-1} cinsinden verilmiştir.

İlk kullanılmaya başlayan IR spektrometreleri taramalı IR spektrometreleridir. Bu tür spektrometrelerde ışık kaynağından yayılan ışınlar ayna yardımıyla yansıtılarak eşit şiddette iki demete bölünür. Bunlardan bir tanesi örnek içermeyen referans hücreden, diğeri ise incelenecek örneğin bulunduğu örnek hücresinden geçirilir. Her iki bölmeden geçen ışınlar bir ışık bölücü yardımıyla monokromatöre gönderilir. Burada dalga boylarına ayrılan ışınları şiddetleri bir dedektör yardımıyla ölçülerek yazıcıda kaydedilir. Dedektör referans hücre ve örnek hücresinden geçen ışın şiddetleri arasındaki farkı ölçer. Eğer örnek bölmesinde absorbsiyon olmuyorsa, her iki bölmeden gelen ışın şiddeti eşit olur ve dedektörde bir sinyal oluşmaz. Şekil 3.1'de de görüldüğü üzere, örnek bölmesinde absorbsiyon oluyor ise ışın şiddetindeki azalma nedeniyle her iki bölmeden geçen ışın şiddetleri arasında bir fark oluşur ve bu fark dedektör tarafından algılanır [61].



Şekil 3.1 : Taramalı IR spektrofotometresi.

İnfrared spektrofotometresi Şekil 3.1 'de görüldüğü üzere, bir IR ışın demetini örnek içinden geçirerek ve örnekten çıkan ışını bir karşılaştırma ışını ile karşılaştırarak çalışır. Örnek tarafından soğurulan herhangi bir frekans ışın demetleri arasındaki farkla görülecektir. Spektrometre, sonuçları, absorbansa karşılık frekans ya da dalga boyu olarak gösteren bir grafik olarak çizer.

Fourier Transform infrared cihazlarında monokromatör kullanılmaz ve ışık kaynağından gelen tüm frekansların örnek ile aynı anda etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Başka bir tanımla, bu tür

uygulamada spektrum, frekans ölçeği yerine zaman ölçeğinde elde edilir. Zaman ölçeğinde elde edilen bilgiler interferogram adını alır. İnterferogram, alışılan absorbsiyon spektrumunun fourier transformudur. Cihazda bulunan bir bilgisayarda ters fourier transformu adını alan bir matematiksel işlemle interferogram frekans ölçeğindeki bilgilere dönüştürülür. Böylece alışılan türdeki absorbsiyon spektrumu elde edilir. Bilgisayarın bir başka rolü de, zaman ölçeğindeki spektrumu birçok kez elde etmek, bu bilgiyi belleğinde biriktirmek ve böylece toplam sinyalin elektronik gürültüden bağımsız bir şekilde ölçümünü almaktır. Bu tür cihazlarda Michelson interferometresi adı verilen bir düzenek kullanılır [62]. FT-IR spektroskopisinin IR spektroskopisine pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir. Yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlılık değişmeden yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir; özetle hız ve duyarlılık açısından FT-IR spektroskopisinin belirgin bir üstünlüğü vardır. Diğer taraftan spektrum dijital bir şekilde kayıt edildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenleri spektrum verileri elde edilebilir [63].

Bu çalışmada, ticari ketonik reçine ile CF Reçinenin FT-IR ölçümleri alınarak absorbans aralıklarından benzerlikleri belirlenmeye çalışılmıştır.

3.2.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Reçinelerin camsı geçiş (T_g) ve erime noktası (T_m) değerleri Perkin-Elmer DSC-6 cihazı ile ölçülmüştür. Isıtma azot atmosferi altında 10°C/dk hızla gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2'de tipik bir diferansiye taramalı kalorimetri cihazı görülmektedir.



Şekil 3.2 : Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).

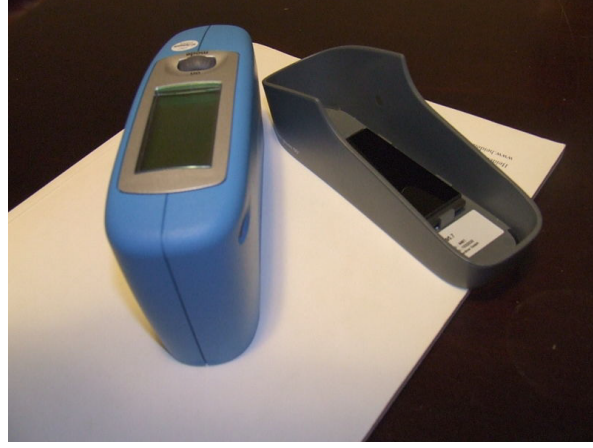
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ile termal karakterizasyon ise değişimlerin absorplanan veya açığa çıkan ısının, sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesi ve tanımlanması temeline dayanmaktadır. DSC yöntemi ile maddelerin camsı geçiş sıcaklığı, erime, kaynama, kristallenme ve termal bozunma yapıları incelenir. DSC hücresi esas olarak iki adet kalorimetreden oluşur. Bunlardan birine örnek içeren kapsül diğere referans içeren kapsül yerleştirilir. Değişen sıcaklıkla birlikte her iki kapsüle aktarılan ısı farkı milivolt olarak algılanarak buradan örnek kapsülündeki örneğin aldığı veya verdiği ısı kayıt edilir. Bu ısı farkı organik veya inorganik esaslı herhangi bir malzemedeki enerji alışverişi ile paralel giden herhangi bir fiziksel veya kimyasal değişimi sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak açıklayabilme olanağı verir. Bu tür termal analizde de örnek madde ve bir referans maddesi belli bir sıcaklık programı altında kontrollü olarak ısıtılır veya soğutulur. Bu esnada eğer referans maddede fiziksel ya da kimyasal bir değişiklik oluyorsa ya enerji açığa çıkacak ya da enerji absorplanacaktır. Dolayısıyla referans madde ve örnek sıcaklıklarını aynı düzeyde tutabilmek için sistem tarafından örnekten ısı alınması veya örneğe ısı verilmesi gerekir. Bu ısı alışverişi, örnek maddenin geçirdiği dönüşümde söz konusu olan enerji değişimi ile aynıdır. Diferansiyel Taramalı Kalorimetrede (Differential Scanning Calorimetry) bu enerji dengesi gözlenir ve yorumlanır [64].

3.2.3 Glossmetre

Mürekkepte parlaklık testi yapmak için baskı altı malzemesi, test baskı cihazı, hassas terazi ve parlaklık ölçme cihazına gerek duyulur. Uygun baskı altı malzemesi seçilir ve parlaklığı ölçülecek mürekkebin uygun baskı cihazı ile baskısı yapılır. Katı madde oranına göre sürüm belirlenir. Katı madde oranı:

- % 35 ve üzerinde ise 3 mil (75 µm),
- %35 altında ise 6 mil (150 µm) kalınlığında uygulama yapılır [65].

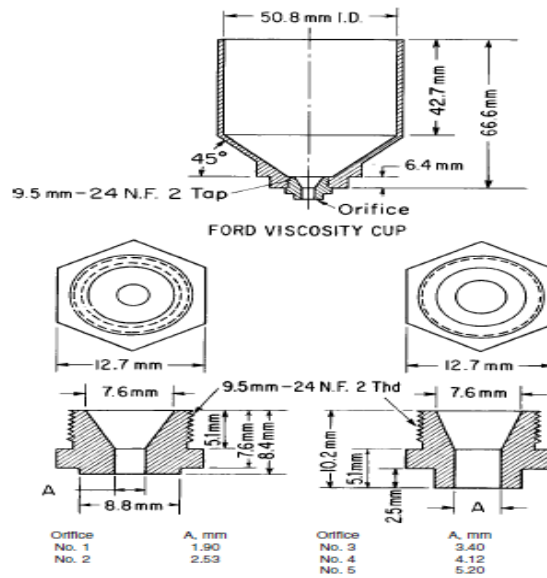
Şekil 3.3'de standart bir glosmetre cihazı görülmektedir. Katı madde miktarına göre, film üzerine uygulanan mürekkep veya vernik, 15 dakika kadar kurumaya bırakılır. Parlaklık ölçme cihazı ile parlaklık ölçülür. ASTM D 523, standartlarına göre belirlenir [66].



Şekil 3.3 : Glossmetre.

3.2.4 Viskozimetre

Viskozite ölçümü için tasarlanmış Flow cuplar kullanılır. Kapların iç yüzeyleri çok iyi işlenir, hacimleri genellikle 100 mL olacak şekilde ayarlanır. Kabın tam hacmini dolduran akışkanın kaptan boşalma süresi, akışkanın kinematik viskozitesinin ölçülmesini sağlar. (Boşalma süresi, kabın formu ve delik çapı gibi faktörlere bağlıdır.) Ford Cup için bu formüller ASTM D 1200-10 standartlarına göre aşağıda verildiği gibidir. Belirtilen viskozimetre ve menfez çeşitleri Şekil 3.4 'de belirtilmiştir. Günümüzde flekso sistemlerde kullanılan mürekkeplerin viskoziteleri Ford Cup yöntemiyle ölçülür. Ford cup yönteminde 1,2,3,4,5 nolu 5 adet cihaz vardır. Genellikle, mürekkepte Ford cup 4 ile 25 °C oda şartlarında ölçüm yapılır [67].



Şekil 3.4 : Ford viskozite cup ve menfez çeşitleri

ASTM FORD CUP 4 (Çap 4 mm, Ölçme Aralığı 70, 370 cSt) $v = 3,846 \text{ t} - 17,300$

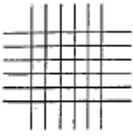
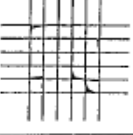
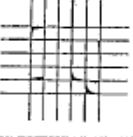
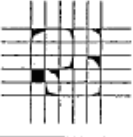
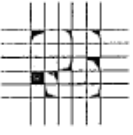
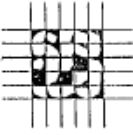
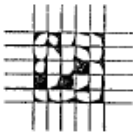
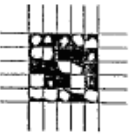
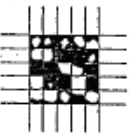
(Burada, v = kinematik viskozite (cSt) ve t = boşalma süresi (saniye))

3.2.5 Adezyon kuvvet ölçer

Çeşitli yüzey ve materyallerin üzerine boya, mürekkep ve vernik uygulamalarında adezyon kuvvet ve kazınmaya karşı gösterdiği bozunma ölçüsünü (çizilme, sertlik) test etmek için kullanılır.

Mürekkepte genellikle, PSA (Pressure Sensitive Adhesive) bantlar kullanılarak ölçüm yapılır. ASTM D 3359-97 standardının B nolu ölçüm methoduyla laboratuvar şartlarında kolaylıkla ölçüm yapılabilir. Ancak film kalınlığının yaklaşık 40 mm uzunlukta, üzerindeki mürekkep veya vernik sürümünün en fazla 5 mil (125 μm)'a kadar olması istenir.

Film üzerine uygulanan bantın 180° açıyla kaldırılır. Şekil 3.5'de gözüken sonuçlara göre, adezyon sınıflandırması yapılır.

Sınıflandırma	Yüzeyden Kalkan Yüzde	6x6 Çapraz Kesim Yapılan Yüzeydeki Adezyon Yüzde Görünümü
5B	0% Yok	
4B	< 5%	
3B	5 - 15%	 
2B	15 - 35%	 
1B	35 - 65%	 
0B	> 65%	

Şekil 3.5 : Adezyon test sonuçları sınıflandırılması.

5B, kesim kenarları tamamen pürüzsüz; karelerinin hiçbirisi ayrılmamıştır,

4B, küçük kavşaklarda ayrılır ve kaplama % 5 den az alan etkilenir.

3B, kaplamanın küçük pul kenarları boyunca ve kesişme noktalarından ayrılır, etkilenen alan kafesin 5-15% dir.

2B, kaplama kenarları boyunca ve kareler kısımlarında pul pul olmuştur.

Etkilenen alan kafesin 15-35% 'dir.

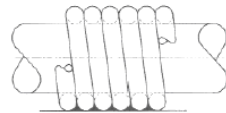
1B, kaplama büyük şeritler halinde etkilenmiştir. Etkilenen alanı 35-65% 'dir.

0B, tüm kaplamalar neredeyse kalkmıştır. Etkilenen alanı 65-100 %'dür [68].

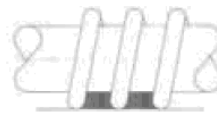
3.2.6 K Bar

K bar, basit bir şekilde baskı mürekkepleri, laklar yapıştırıcılar ve diğer yüzey kaplamalarını, kağıt, karton, plastik filmler, folyolar, metal plakalar, cam plakalar, ahşap dahil olmak üzere iki ya da daha fazla kaplama yapma işleminde tek veya yan- yana uygulayarak ürünleri karşılaştırmak için kullanılan bir sistemdir. Şekil 3.6'da belirtilen K bar şekilleri, farklı pigmentler için farklı film kalınlığı verdiğini kanıtlar.

Mürekkep ve vernik sürümleri için K bar çeşitleri için, kaç mm kalınlıkta ve hangi pigment olacağına göre çeşitlilik gösterir. Aşağıdaki Şekil 3.6'da tipleri belirtilmiştir.



Sık Sarmal



Geniş Sarmal

BAR NO	RENK KODU	TEL YARIÇAPI		ISLAK FİLM KALINLIĞI	
		Inch	mm	Inch	µM
0	Beyaz	0.002	0.05	0.00015	4
1	Sarı	0.003	0.08	0.00025	6
2	Kırmızı	0.006	0.15	0.0005	12
3	Yeşil	0.012	0.31	0.0010	24
4	Siyah	0.020	0.51	0.0015	40
5	Boynuz	0.025	0.64	0.0020	50
6	Turuncu	0.030	0.76	0.0025	60
7	Kahverengi	0.040	1.00	0.0030	80
8	Mavi	0.050	1.27	0.0040	100
9	Taba Rengi	0.060	1.50	0.0050	120

BAR NO	TEL YARIÇAPI		ISLAK FİLM KALINLIĞI	
	Inch	mm	Inch	µM
150	0.010	0.25	0.006	150
200	0.014	0.36	0.008	200
300	0.020	0.51	0.012	300
400	0.030	0.76	0.016	400
500	0.040	1.00	0.020	500

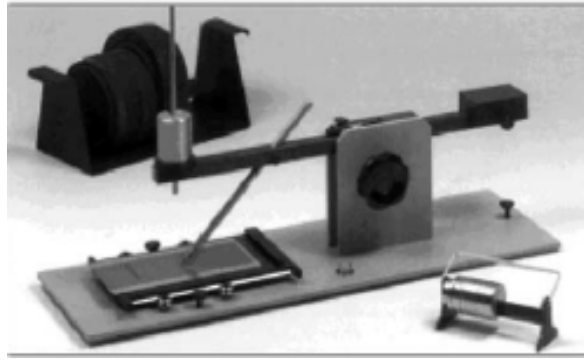
Şekil 3.6 : K bar şekilleri.

Sanayi kuruluşlarında kullanılan K bar sürüm kalınlığı, baskı makinesine göre de farklılık gösterir. Flekso baskıda, baskı daha yavaş olduğu için, viskozite de bu

oranda fazla olur. Film yüzeyine uygulanan mürekkebin kalınlığı, flekso sistem için ölçüm yapılacağı zaman daha yüksek seçilmektedir [69].

3.2.7 Çizilme test cihazı

Mürekkep, boya ve diğer uygulamalarda, kağıt, plastik film ve kumaş yüzeyler üzerinde mekanik etki ile çizilme direncinin ölçülmesi işlemidir. Şekil 3.7'de belirtilen bu metot uygulanırken, 45° açıyla demir çubuğun film üzerine etki edilmesi esasına dayanır. ASTM F 2496-05 standardı baz alınır. Bu metota göre film yüzeyine mürekkep minimum 24 saat önce uygulanmış olmalıdır. Ayrıca mürekkep içindeki pigment viskozite yoğunluğu CMYK için %100, kırmızı, yeşil ve mavi için % 200 ve kompozit siyah için %300 yoğunlukta olmalıdır. Ortam şartları ise, 23 °C ve %50 relative humidity içermelidir [70].



Şekil 3.7 : Çizilme testi cihazı.

3.3 Reçinelerin Üretimi

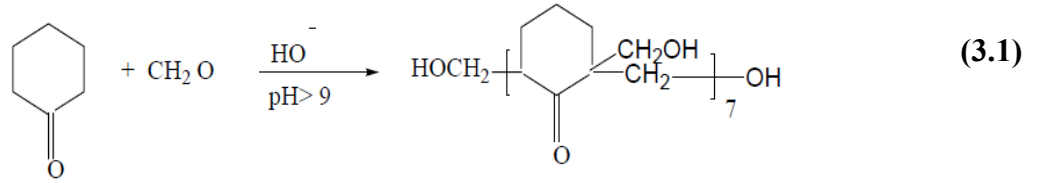
Sikloheksanon formaldehit, aldehitler ile reaksiyona girerek, metilol bileşikleri ya da reçineli ürünler açığa çıkarabilir. Mol oranı ve reaksiyon şartları, reaksiyon bitimindeki son ürünün özelliklerini etkileyici unsurlardır. Sistemde formaldehit fazlalığı metilol gruplarının oluşumuna neden olurken, bazik katalizör fazlalığı reçine oluşumuna sebep olur. Daha yüksek aldehitler de reçine üretiminde kullanıldı ancak endüstriyel üretime girememiştir. Diğer yandan, metilsikloheksanon ya da bunların alifatik keton ve karışımlarına ek olarak, son zamanlarda trimetilsikloheksanon kullanılmıştır. Reçinelerin genel olarak fenoller, epoksiler, poliestерler ve sülfonamidler ile reçine modifikasyonu bilinmektedir. İndirgenme maddeleri ve hidrojenasyon ile ışık stabilitesi artıktır. Sikloheksanon-formaldehit

reçineleri, saf sikloheksanon reçineler ile çözünmemektedir. Ancak diğer reçinelerle geniş bir uyum ağına sahiptir. İyi bir ışık stabilitesine sahip olmakta ve maliyeti daha düşüktür. Ayrıca yağ ile kombine edilebilir, önemli bir boya bağlayıcısıdır.

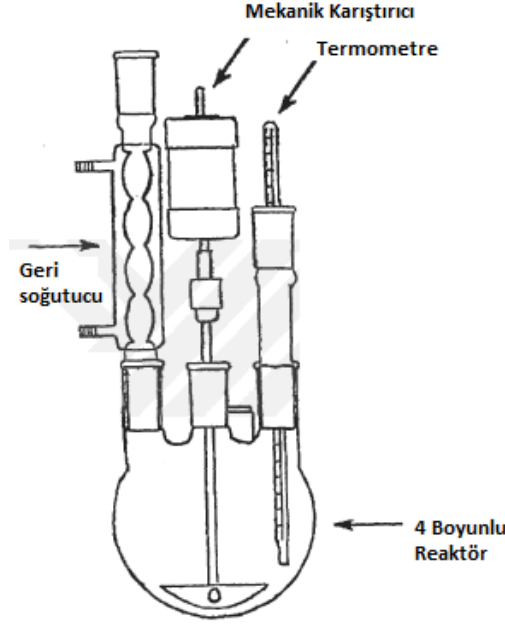
Sikloheksanon formaldehit reçinesi baskı mürekkeplerinde yoğun olarak kullanılır. Bunun yanında, alkid-akrilik kaplama sistemlerinde, marine boyalarında da kullanımı bulunmaktadır. Sikloheksanon formaldehit reçineler, metil izobütil keton, metil etil keton, metil sikloheksanon, asetaldehit, propyon-aldehit, sinamaldehit, dicynadiamide, arnino triazine ve fenol [71] kullanılarak modifiye edilmiştir. Poli-siloksanlardan ve kendilerine özgü özellikleri ile sikloheksanon-formaldehit blok kopolimerlerin Birçok tür bildirilmiştir [72] .

Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile yapıştırıcı olarak kullanılan termoplastik reçine elde edilir. Sikloheksanon formaldehit reçinesinin oluşumuna ait reaksiyon denklemi aşağıdaki gibidir.

3.3.1 Sikloheksanon formaldehit reçinesinin (CFR) sentezi



30 ml formalin, 98 gram sikloheksanon ve 20 gram sikloheksandan oluşan karışım 250 ml' lik 3 boyunlu balona konulur. Sıcaklık 60 °C' ye gelene kadar karıştırılan sisteme %20' lik NaOH çözeltisinden üç kez 0,12 ml (toplam 0,36 ml) damla damla ilave edilir. Bu sırada reaksiyon başlar. Sıcaklık 70 °C olduğunda reflüx görülür. Sıcaklık 70-80 °C iken içerisine 3,64 ml %20'lik NaOH çözeltisi katılmış olan 100 ml formalin balona damla damla, otuz dakikada katılır (pH= 10-11). Karıştırma hızı biraz daha arttırılarak sıcaklık 80-85 °C' da, pH= 10-11' de tutulur. Reaksiyon üç saat sonunda tamamlanır. Üstteki su fazı dekante edilir. Dibe çöken reçine ise 5-6 kez kaynar su ile yıkanır. Beyaz renkli macun kıvamındaki reçine etüvde 30 dk. 105 °C' de tutulduktan sonra, vakum etüvünde 120 °C' de 4-5 saat kurutulur. Sonunda açık sarı renkli katı reçine ele geçer. Reaksiyon şeması, Şekil 10.8'da görülen CFR Reaksiyon Mekanizması da gösterilen 3 boyunlu reaktörde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.8 : Üç boyunlu reaktör

3.3.2 OH tayini

Hidroksil Sayısı: Reaksiyon için uygun olan, reaktif Hidroksil grup miktarını ifade eder. Analitik metotla ölçülmüştür. Bir gram numunedeki potasyum hidroksit miktarına eş değer hidroksil gruplarını ifade eder [73-75].

3/1 oranında pyridin/aceticanhydride çözeltisi hazırlanır. 1 gr ne kadar (teorik olarak) gideceği hesaplanır. 0.5 gr içeren iki numune hazırlandı (sikloheksanon formaldehit reçinesi). Ayrıca bir de blank hazırlanır. İki numuneye ve blanke 5er ml pyridin/aceticanhydride çözeltisinden ilave edildi. Üç kabın üzerinde de geri soğutucu vazifesi görmesi amacıyla birer küçük huni yerleştirildi ve üç kap da 120-130 °C arasındaki gliserin banyosuna daldırıldı ve bir saat ısıtıldı, bir saat sonunda banyodan çıkartılıp soğutuldu, her birine 2 ml su ilave edildi ve 10ar dakika tekrar gliserin banyosunda ısıtıldı. 10 dakika sonunda soğutuldu ve 10ar ml, kenarlar ve geri soğutucu amacıyla konan huni yıkanarak KOH ilave edildi. Daha sonra hepsi indikatör konarak (fenolftalein) 0.5 N KOH ile titre edildi.

Hazırlanan 0.5 N KOH, KHF ile standardize edildi, $N_{OH}=0.4013$ olduğu anlaşıldı.

$$N_{OH}=0.4013$$

$$OH = [(56.1)(N)(V_B - V_N)]/W$$

W: Numune Miktarı (g)

V_B : Blank için Harcanan Miktar

V_N : Numune için Harcanan Miktar

KOH Standardizasyonu:

$$N_{KOH} = [a \times 1000] / [204.23 \times V]$$

a: Tartılan KHF

V: Sarfedilen KOH Miktarı (ml)

3.4 Mürekkep Formülasyonunda Ticari Ketonik Reçine ile Deneysel CF Reçinenin Kıyaslanması

İki ayrı reçine standart flexo tipi mürekkep formülasyonunda denendi, OPP ve PE yüzeyde testler yapıldı.

Mürekkep formülasyonları hazırlanırken, baskı sistemine, baskı makine klişe tipine, baskı yüzeyine ve istenen mürekkebin spesifik özelliklerine dikkat edilmelidir.

Ketonik reçineler, solvent bazlı sistemlerde flekso ve rotagravür baskı sistemlerinde kullanılan bir reçinedir. Bu sistemlerde, OPP, PE, PA yüzeylere baskı uygulanmaktadır.

OPP, BOPP yüzeylere yapısal olarak daha yumuşak olan alkol çözünürlüklü PA ve nitroselüloz reçine kullanılır. PE, PA ve PP yüzeylere ise, flekso baskıda, rotagravüre göre daha yavaş bir baskı sistemi ve daha viskozitesi yüksek bir mürekkep kullanılır. Bu sistem içinse, adhesyon gücü yüksek cosolventli PA reçineler tercih edilir.

Her iki sistemin içerisinde, mürekkebin kalitesini yükselticek katkı reçineleri kullanılmaktadır. Ketonik reçineler, mürekkep ve solvent bazlı sanayi tipi boyalar için, en önemli katkı reçinesidir.

Sentezlenen sikloheksanon formaldehit reçinenin, kimyasal içeriği bilinmeyen ticari kodla satılan ketonik reçine ile kıyası yapılarak, mevcut ithalatı yapılan ürünlerin yerini almasına yardımcı olmak amaçlanmaktadır. Mürekkep üretiminin olmazsa olmazı ketonik reçinenin ülkemiz sınırları içerisinde üretimi, bilimin ekonomiye en güzel yansıması olacaktır.

Mürekkep üretimi sırasında, temel olarak uygulanan yöntem şu şekildedir :

- Mürekkebin ana elemanları olan reçineler, baskı ve çözünürlük için uygun solvent ile gerekli vernik viskozitesi seviyesinde çözünür.
- İkinci işlem olarak da pigmentin dispersiyonu, mikronize pigment taneciklerinin bağlayıcı ile homojenize edilerek ezilmesi işlemidir.
- Baskı film kalınlığı, 8-10 µm aralığında olmalıdır.
- Son olarak yardımcı kimyasallar katılarak, standart mürekkep viskozitesi ayarlanarak depolanır.

Ketonik reçinelerin kıyaslanması için, PA ve NC bazlı 2 adet standart guide formülasyon hazırlanmıştır. Bu formüller şu şekildedir :

Formülasyon 1 :

Polipropilen /Polietilen çuvalar için geliştirilmiş flekso baskı sisteminde uygulanacak standart bir solvent bazlı mürekkep formülasyonudur. Adhesyonu yüksek ve flekso baskı sisteminde yavaş çalışma şartlarını karşılayan, yüksek viskoziteli reçine olmasından ötürü tercih sebebidir.

Bu formülde PA vernik yüzdesi çok olduğundan ötürü, total mürekkepte solvent miktarını dengelemek için, ticari ketonik reçine ve deneysel CF reçine direk olarak reaktöre eklenerek PA vernik solventi ile çözündürülmüştür. Çizelge 3.1'deki mürekkep formülasyonu uygulanmıştır.

PA vernik şu oranlarda hazırlanır :

- % 50 PA reçine
- %50 IPA

Çizelge 3.1 : Mürekkep formülasyonu 1.

Ham madde	% Madde Miktarı
PA vernik	32.8
UK 100 /Deneysel CF	8
PA renk pastası	50
wax	4.2
Toluene	5

Formülasyon 2 :

NC bazlı mürekkepler, genelde rotogravür baskı tekniklerinde kullanılır. BOPP, OPP, metalize film yüzeylerinde çok rahatlıkla kullanılabilir. Aşağıdaki formülasyon alkol soluble bir PA reçine veya Maleik reçine ile de türevlendirilebilir. Ancak türevlendirme, mürekkepten istenen baskı kalitesini etkileyecektir. Çizelge 3.2 deki NC bazlı mürekkep formülasyonu uygulanmıştır.

Çizelge 3.2 : Mürekkep formülasyonu 2.

Ham madde	% Madde Miktarı
Nitro Celuloz Vernik	12
Adhezyon Promoter	1
Poliüretan Reçine	3
Pigment Pasta	40
UK 100 /Deneyisel CF	8
Metoksi Propanol	3

Kalan %33 lük kısım EA, Etil Alkol ve İsopropil Alkol ile dengelenerek tamamlanır.

Solventlerin kaynama noktaları, mürekkebin baskıdan çıkarken kuruma hızını, solventin buharlaşma hızını etkilemektedir. Solventler, hızlı-yavaş kuruma, reçinenin iyi çözülmesi, matlık-parlaklık sağlaması gibi etkilere sahiptir.

Nitro Vernik:

Mürekkebin baskı sırasında viskozitesinin düşürüldüğünü düşünürsek, genellikle; solventin gıdada kullanılabilir olması, baskının parlaklık ve matlığına etkide bulunmaması, baskı sisteminin klişelerini çözmeden baskı yapılabilmesi sebebiyle IPA ile seyreltilir.

Etil asetat ise, vernikte NC' yi en iyi çözen solvent olduğu kurumayı dengeleyici özelliği olduğu için kullanılır. Çizelge 3.3 'teki belirtilen vernik formülasyonu uygulanarak formüle eklenmiştir.

Çizelge 3.3 : NC vernik formülasyonu.

Ürün Adı	% Madde Miktarı
Nitro Celuloz Reçine	35
Iso Propil Alkol	45
Etil Asetat	20

3.4.1 Reçinelerin standart mürekkep formülünde uygulanması

Vernik: IPA ve CFR numuneler 3000 dev/dk 1 saat karıştırıldı. Ford Cup 4 ile vernik viskoziteleri ölçüldü.

Ketonik reçine vernikleri viskozite ayarı yapılarak Çizelge 3.4'deki gibi hazırlanır:

- % 50 reçine
- % 50 IPA olucak şekilde 3000 dev/dk bir hızla karıştırılarak çözüldü.

Çizelge 3.4 : Ticari reçine ve deneysel CFR vernik formülasyonu.

	IsoPropil Alkol	Ticari Reçine	Deneysel CFR
Standart	125 ml	125 gr	-
Deneysel Çalışma	125 ml	-	125 gr

3.4.2 Reçinelerin solvent çözünürlük testi

Sikloheksanon Formaldehit reçinenin çeşitli solventlerle çözünürlükleri aşağıdaki gibi test edilmiştir:

Solventler genel olarak 98-99.9 % saflıkta olup, %50lik çözeltiler halinde çözünürlükleri gözlenmiştir.

Oda şartlarında 3000 dev/dk karıştırılarak çözünürlük gözlenmiştir. Çözünürlüğü test edilen solventler şöyledir :

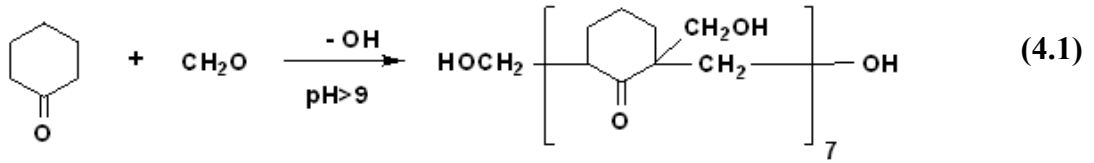
- Di Etil Eter
- Aseton
- Karbon Tetra Klorür
- Toluen
- Etil Asetat
- Etil Alkol
- Metil Alkol
- H₂O: Deiyonize Su

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Siklohekzanon Formaldehit Reçinesi

Siklohekzanon formaldehit reçinesi alifatik yapıya sahip bir reçinedir. Üretildikten sonra veya insitu modifikasyonları yapılarak kopolimerler sentezlemek için başlangıç maddesi olarak kullanılabilir.

Siklohekzanon formaldehit reçinesinin ileri sürülen yapısı aşağıdaki gibi gösterilmektedir. Bu yapı spektroskopik yöntemlerle ortaya konabilir.



4.2 CFR ve Ticari Reçinenin Hidroksil (OH) Tayini

Reçinenin OH değerlerini bulmak için, önce hazırlanan 0.5 N KOH, KHF ile standardize edildi. $N_{\text{OH}}=0.4013$ olduğu anlaşıldı.

- KOH Standardizasyonu :

$$N_{\text{KOH}} = [a \times 1000] / [204.23 \times V] \quad (4.2)$$

a: Tartılan KHF

V: Sarfedilen KOH Miktarı (ml)

$$N_{\text{OH}}=0.4013$$

$$\text{OH} = [(56.1)(N)(V_B - V_N)] / W \quad (4.3)$$

W: Numune Miktarı (g)

VB : Blank için Harcanan Miktar

VN: Numune için Harcanan Miktar

56.1 : Formülasyon Sabiti

V blank KOH miktarı : 69.8 ml'dir.

V ticari reçine için sarfedilen KOH miktarı : 65.38 ml'dir.

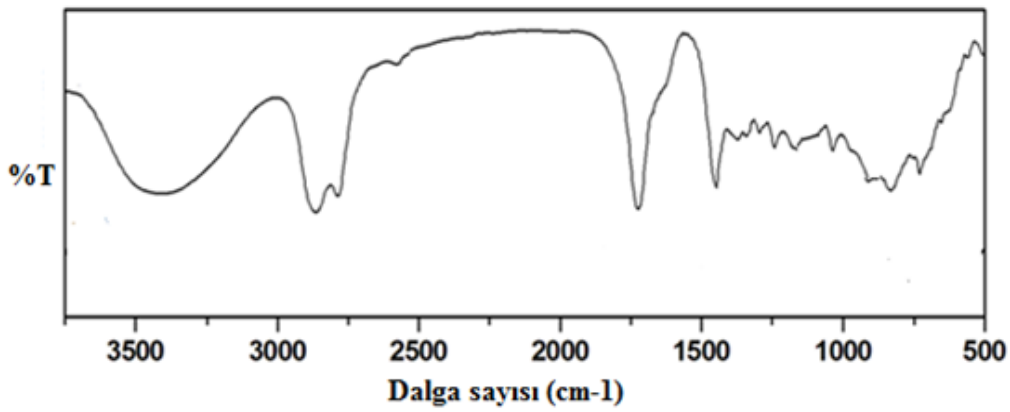
V CFR için sarfedilen KOH miktarı : 65.5 ml'dir.

OH ticari reçine : 200.38

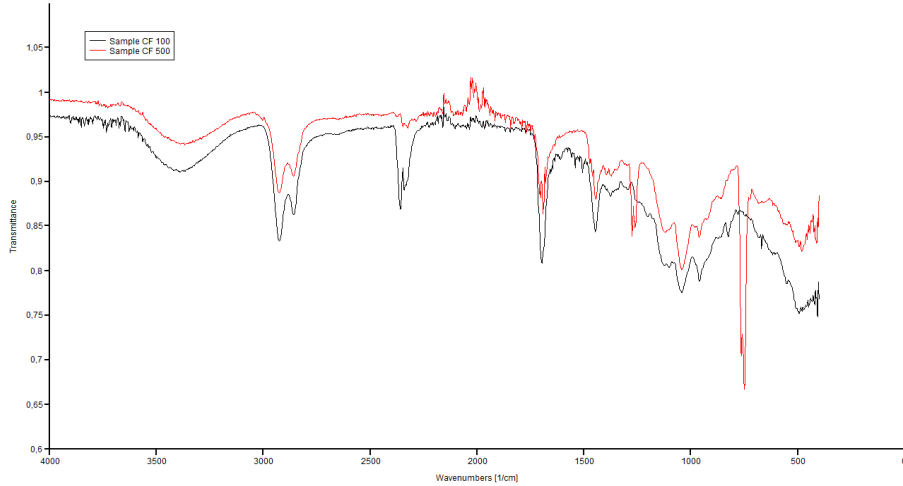
OH CFR reçine : 190.55 çıkmıştır.

4.3 Reçinelerin FT-IR Sonuçları

Şekil 4.1' de verilen CF' nin FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ' de geniş OH piki, 1700 cm^{-1} ' de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1} ' de ise $-\text{CH}_2$ grubu pikleri görülmektedir [67].



Şekil 4.1 Deneysel Sikloheksanon formaldehit reçinesinin FT-IR spektrumu.



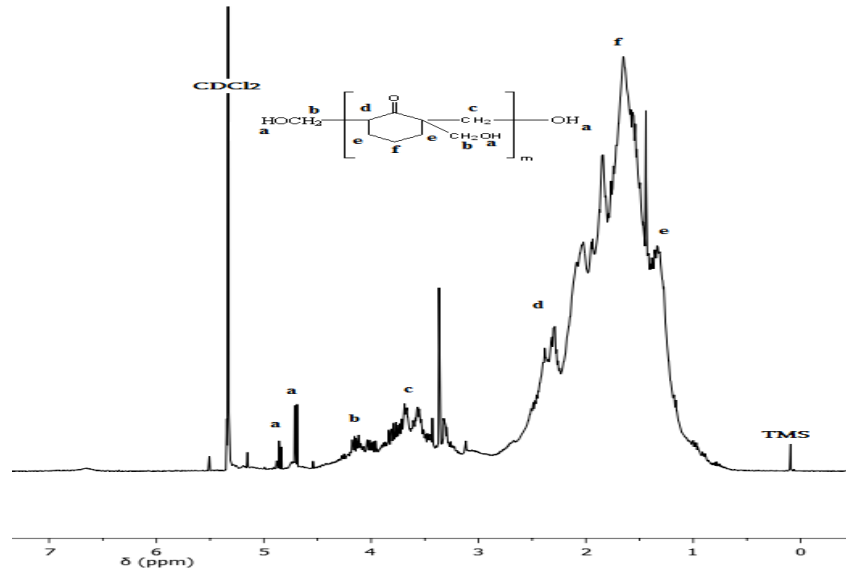
Şekil 4.2 Ticari ketonik reçinenin FT-IR eğrisi.

Şekil 4.2' de verilen ticari ketonik reçinenin FT-IR spektrumunda 3450 cm^{-1} ' de geniş OH piki, 1700 cm^{-1} ' de karakteristik karbonil grubu piki ve 1450 cm^{-1} ' de ise $-\text{CH}_2$ grubu pikleri görülmektedir. Şekilde kırmızı görülen UK 500 ticari reçinenin

FTIR spektrumunda 750 cm^{-1} 'de ekstra bir pik vardır, buda modifiye sikloheksanon formaldehit reçinesi olduğunu göstermektedir.

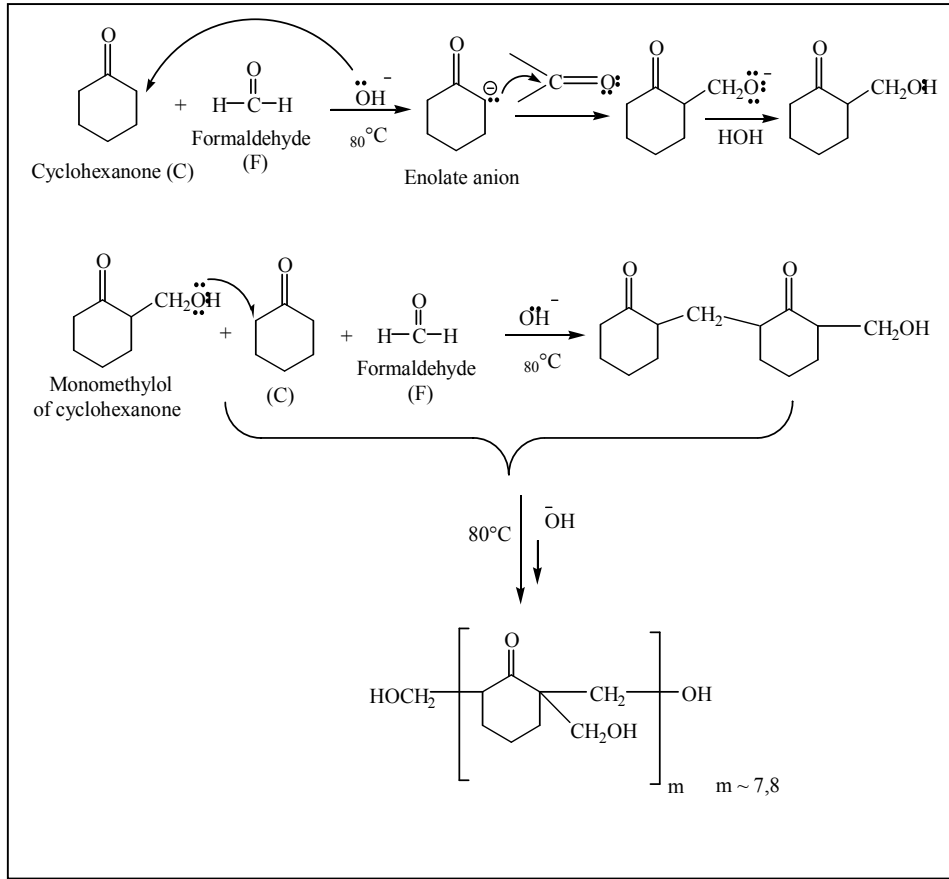
4.4 CFR nin NMR Sonuçları

CF reçinesine ait Şekil 4.3'de verilen ^1H -NMR spektrumunda halkada yer alan $-\text{CH}_2-$ ve $-\text{CH}-$ grubuna ait protonlar 1,2 ile 2,3 ppm arasında, metilol grubu protonları 3,2-4,2 ppm arasında görülmektedir [76].



Şekil 4.3 Sikloheksanon formaldehit reçinesinin ^1H -NMR spektrumu.

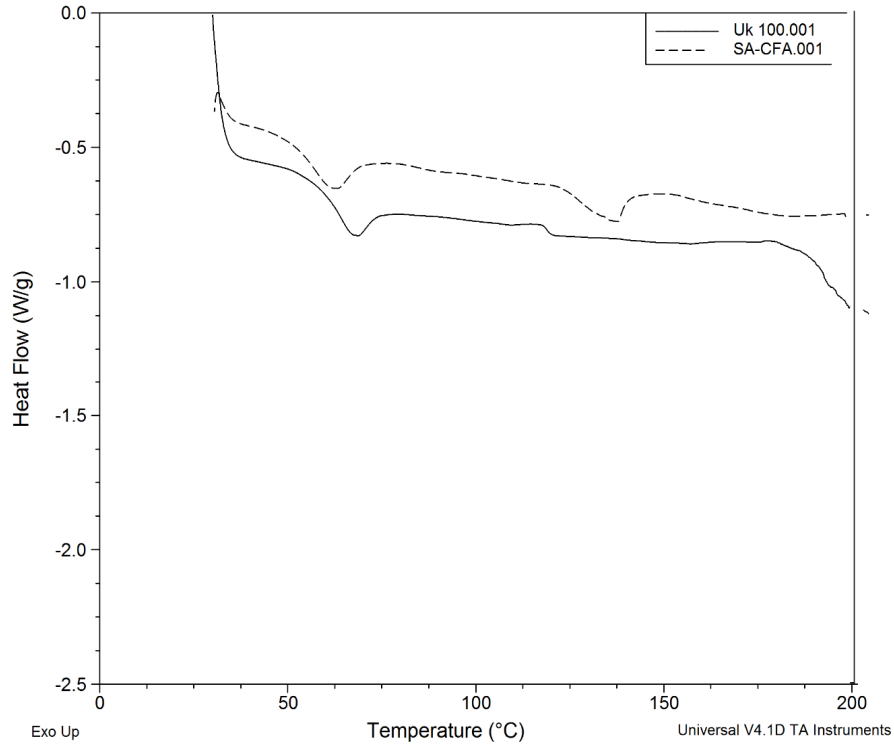
CF reçinesinin oluşumu aldol kondenzasyonu reaksiyonu ile başlar. Reaksiyon, sikloheksanonun metilollerinin oluşumu ile başlar ve sikloheksanonun monomerlerinin reaksiyona katılması ile reçine oluşumu devam eder. CF reçinesinin oluşum reaksiyon mekanizması şöyledir :



(4.4)

4.4 Ticari ve sentezlenen Reçinenin DSC Sonuçları

Deneyisel olarak üretmiş olduğumuz CF reçine ve ticari olarak piyasada satışı yapılan Ketonik reçinenin DSC kıyaslamasını yapacak olursak, Şekil 4.4' deki ticari reçinenin DSC grafiğine göre, T_g değeri 55°C ve 117°C civarında iki tane gözlenmiştir.



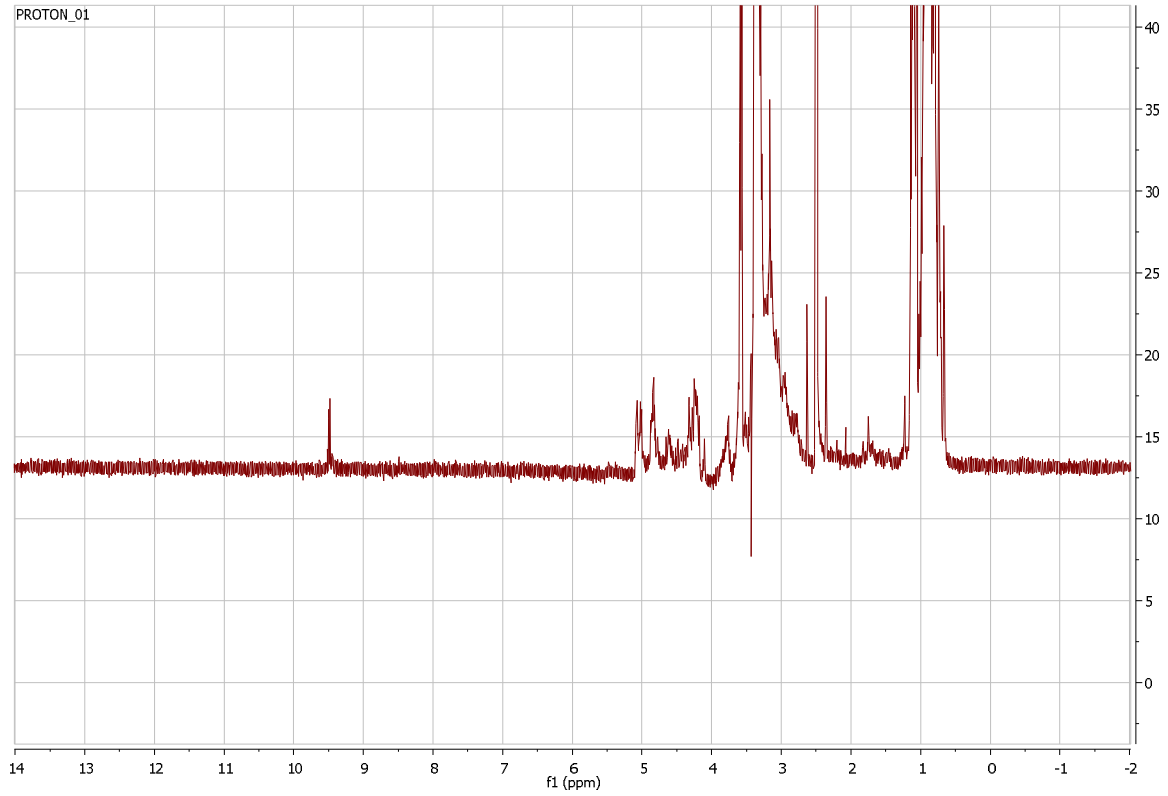
Şekil 4.4 Ticari ve deneysel CFR DSC termogramı.

Şekil 4.4' deki deneysel CF reçinenin DSC grafiğine göre, T_g değeri 54 °C ve 120 °C civarında 2 tane T_g değeri gözlenmektedir.

4.5 Laropal A 81 FT-IR ve NMR Sonuçları

Endüstride kullanılan ve ticari teknik bilgi formlarında Laropal A 81 olarak belirtilen üre ve alifatik aldehit olan, izobütiral aldehit ve formaldehitin kondenzasyonundan elde edilen reçinenin d- DMSO (Dimetil sülfoksit) 'da ^1H -NMR spektrumu alındı.

Şekil 4.5'teki spektrumda gözükten değerler şöyledir: 9.5 ppm'de aldehit protonu, 5 ppm'de amid protonu bulunmaktadır. 4.85 ppm'de metilol OH'ı, 4.2 ppm'de metilol -CH₂ protonları, 1 ppm'de -CH₃ protonları, 1.68 ppm ve 2 ppm'de ise -CH₂ ve -CH protonları bulunmaktadır.

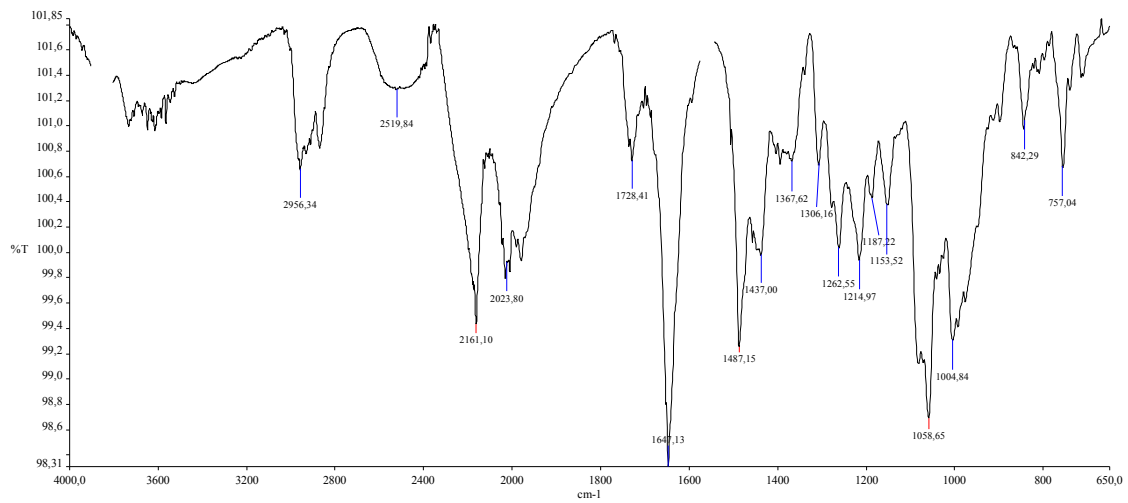


Şekil 4.5 Laropal A 81 ^1H -NMR spektrumu.

Laropal A 81'in FT-IR analiz sonuçlarını Şekil 4.6 da verilmiştir. Buna göre, 3350 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ piki bulunmaktadır. 3080 cm^{-1} 'de zayıf pik amidin N-H piki bulunmaktadır.

1374 , 1367 ve 2710 cm^{-1} 'de aldehit grubuna ait C-O ve $-\text{CH}$ grupları bulunmaktadır.

Ayrıca 2956 , 2874 ve 1487 cm^{-1} 'de $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$ ve CH_2 gruplarına ait pikler, 1647 cm^{-1} 'de C=O amid karbonil grubu ve 1306 cm^{-1} 'de $-\text{C-N}$ grubu pikleri bulunmaktadır.



Şekil 4.6 Laropal A 81'in FT-IR spektrumu.

4.6 Mürekkep ve Vernik Hazırlanması

4.6.1 Vernik test sonuçları

Reçinenin belli oranlarda çözücüde çözünmüş olması, endüstriyel açıdan vernik adını alır. Mürekkep yüksek viskozitede üretildikten sonra, baskı sırasında makine hızına bağlı olarak belli bir viskozite seviyesine düşürülür. Bunun için de, sadece çözücü kullanırken, yapışma, parlaklık, çizilme direnci gibi fonksiyonlarını arttırmak için, mürekkebi inceltmek için vernik de eklenir. Ketonik reçineler, parlaklık ve yapışma özelliklerinden dolayı tercih edilen reçine gruplarındandır. Çizelge 4.1'de vernik test sonuçları belirtilmiştir.

Çizelge 4.1 Vernik test sonuçları.

	Ölçüm Standartı (ASTM)	Ticari Reçine	Deneysel CFR
Karıştırma Zamanı (dk)		20	60
Viskozite (s) (20 °C)	D1200-10	30 "	16 "
Parlaklık	D523	90 °	90 °
Çizilme	F 2496-11	2/5	2/5
Adhezyon	D3359-97	4B	4B

Çizelge 4.1'de belirtilen vernik sonuçlarına göre, deneysel ve ticari ketonik reçinenin eşit şartlarda çözünme süreleri çok farklıdır. Deneysel CF reçine, 60 dakikada çözünürken, ticari ketonik reçine 20 dakika gibi kısa bir sürede çözünmüştür. Bunun sebebi ticari reçine içerisinde toz haline getirilirken başka katkıları eklenmiş olabilir, birde OH sayısındaki farklılık olabilir.

Çizelge 4.1'de %50lik ticari ve deneysel ketonik reçine çözeltilerinde görüldüğü gibi, piyasada kullanılan ticari ketonik reçinenin viskozitesi daha yüksek çıkmıştır. Bu durum, mürekkep viskozitesindeki yüksekliğe iyi yönde etki ederken, baskı sırasında mürekkep seyreltmek ve viskoziteyi düşürmek için olumlu etki etmemektedir. Bu durumda, vernik viskozitesi düşük olması sebebiyle, deneysel olarak ürettiğimiz CF reçinenin daha avantajlı olduğu görülmektedir.

4.6.2 Mürekkep test sonuçları

Mürekkep Testlerini, Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2' de belirtilen mürekkep formülasyonları uygulandı. Mürekkep endüstrisinde, genellikle pigmentin reçine tarafından ıslatılması en zor pigment olan magenta seçildi. Bu pigment ile başarı sağlanan özellikler, diğer 3 renkte de üstün performans gösterecektir.

Mürekkep numuneleri OPP ve PE üzerine film çekildi ve aşağıdaki sonuçlar gözlemlendi :

Formülasyon 1'de mürekkep, ana bağlayıcı olarak polyamit reçine kullanılmıştır. Bu tip mürekkeplerde, Standart bir flexo mürekkepte viskozite aralığı 25-60 " arasındadır. Her iki reçinenin bulunduğu mürekkep formülasyonlarının test sonuçlarına göre bakılacak olursa, adhezyon, aynı değerde seyretmiştir. Ancak, parlaklık aynı oranda düşüş göstermiştir, bu da pigmentin örtücülüğünün yüksek oluşundan kaynaklanır. Ancak bu düşüş çok ciddi farklara yol açmamaktadır. Çizilme direnci, poliamide reçinenin sisteme girişinden ötürü artış göstermiştir.

Poliamid bazlı reçine formülasyonu ile üretilen mürekkep numuneleri aşağıdaki sırasıyla PE, koronasız PE ve OPP yüzeylere uygulanarak, ve yine sırasıyla ticari CF ve deneysel CF içeren mürekkeplerin adezyon, çizilme ve parlaklık testleri yapılmıştır. Şekil 4.7'de poliamid reçine esaslı mürekkep formülasyonlarında Deneysel ve ticari ketonik reçinenin karşılaştırılmalı sürümleri yapılmış, Çizelge 4.2'de sonuçları değerlendirilmiştir.

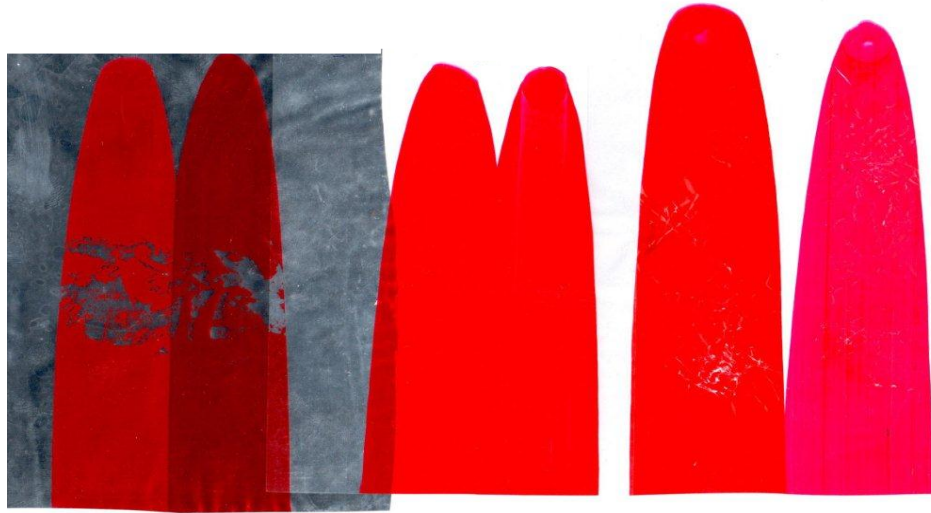


Şekil 4.7 Poliamid reçine esaslı mürekkepte Deneysel ve UK 100 reçinenin karşılaştırılması.

Çizelge 4.2 PA mürekkep test sonuçları.

	Ölçüm Standardı (ASTM)	UK 100 (Ticari CF)	Deneysel CF Reçine
Viskozite (s) (20 °C)	D1200-10	44"	42 "
Parlaklık	D523	87°	87°
Çizilme	F 2496-11	3/5	3/5
Adezyon	D3359-97	5B	5B

Nitro selüloz bazlı reçine formülasyonu ile üretilen mürekkep numuneleri Şekil 4.8'de belirtildiği üzere sırasıyla alüminyum folyo, PE ve OPP yüzeylere uygulanarak, ve yine sırasıyla ticari CF ve deneysel CF içeren mürekkeplerin adezyon, çizilme ve parlaklık testleri yapılmıştır.



Şekil 4.8 Nitro selüloz esaslı mürekkepte deneysel ve UK 100 reçinenin karşılaştırılması.

Formülasyon 2'de belirtildiği ölçüde, NC bazlı mürekkep formülasyonu uygulanmıştır. Ana bağlayıcı nitro selüloz reçinedir. Bu formülde, viskozitenin ticari reçine ve deneysel CF arasında ciddi fark olduğunu göstermiştir. Bu değişiklik, vernik viskozitesinde açıkça gözlenmektedir. Bu durum Çizelge 4.3 de incelenmiştir.

Çizelge 4.3 NC mürekkep test sonuçları.

	Ölçüm Standardı (ASTM)	UK 100 (Ticari CF)	Deneysel CF Reçine
Viskozite (s) (20 °C)	D1200-10	50"	43 "
Parlaklık	D523	85°	86°
Çizilme	F 2496-11	3/5	3/5
Adhezyon	D3359-97	5B	5B

Endüstriyel ölçekte, aldehit reçine ile CF reçinenin birbirleri yerine kullanımları söz konusu olmuştur. Aşağıdaki Çizelge 4.4'de kodu Laropal A81 olan aldehit reçine, ticari ketonik reçine ve ürettiğimiz ketonik reçinenin kıyaslaması yapılmıştır. PA bazlı OPP film üzerine uygulanan mürekkebin içine, baskı öncesi aşağıdaki reçinelerin bulunduğu vernik ile eşit miktarda seyreltilerek, sonuçları değerlendirilmiştir.

Poli amid bazlı reçine formülasyonlarında Şekil 4.9'da sırasıyla Aldehit reçine Laropal A81, UK 100 ve Deneysel CF reçineler PE yüzey üzerine test edilerek, testten önceki ve testten sonraki görüntüleriyle sergilenmiştir. Sırasıyla, adezyon, çizilme ve parlaklık testleri yapılmıştır.



Şekil 4.9 Poli amid esaslı mürekkepte Laropal A81, Deneysel ve UK 100 reçinenin bant testinde karşılaştırılması.

Çizelge 4.4 Laropal A 81, UK 100 ve deneysel CF'in PA mürekkepteki test sonuçları.

	Ölçüm Standardı	Laropal A 81	UK 100 (Ticari CF)	Deneysel CF Reçine
Çizilme	D1200-10	4/5	3/5	3/5
Adezyon	D3359-97	4B	4B	4B
Parlaklık	D523	80	87	87
Viskozite (20 °C)	D1200-10	30 "	44 "	42 "

Laropal A81, PA mürekkep formülasyonunda çizilme direncine olumlu ettiği, ancak parlaklık ve viskozite de düşüşe sebep olduğu gözlenmiştir. Viskozite düşüşü, mürekkep maliyetini arttırıcı bir durumdur. Parlaklık ise, ketonik reçineye göre düşüktür. Kullanım yerine göre reçine seçimi yapılabilir.

5. SONUÇLAR

Mürekkep sektörü Türkiye'de son 30 yılda gelişmiş bir sektördür. 30 yıl önceki dönemlerde baskı teknolojilerindeki ve mürekkebin üretimindeki teknik yetersizlikler, ithalatı zorunlu kılmıştır. Son 30 yıldaki süreçte, yeni üretim tesisleri mürekkep üretimine geçmiştir. Tüm bunlar gurur vericidir.

Mürekkep, çözücü özelliğine, baskı yüzeyine, baskı çeşidine değişik tipte üretilirler. Ketonik reçineler, genellikle tüm dünyada, solvent bazlı sistemlerde, flekso ve rotogravür baskı tekniğinde, OPP ve PE yüzey üzerine uygulama yapılan mürekkeplerde kullanılan bir ham maddedir.

Son yıllarda, mürekkep üretiminin yanında, mürekkebi oluşturan ham maddelerini de, üretme çabası içerisindeyiz. Bu bağlamda, mürekkep üretiminde kullanılan ve kimyasal yapısını tam olarak bilinmeyen ithal bir ketonik reçinein, NMR ve FT-IR spektrumları ile karakterizasyonunu yapıldı.

Mürekkep sektöründe kullanılan UK 100 reçinesinin ve kendi sentezlediğimiz siklohekzanon formaldehit reçinesinin FT-IR, NMR, DSC ile karakterizasyonu sonucunda, aynı reçine olduğunu, UK 500'in ise, modifiye CF reçine olduğunu tespit ettik.

Bu iki reçinenin dışında, aldehit reçine olarak piyasada satışı yapılan ve daha çok boya sektöründe pigment ıslatıcı, universal pasta reçinesi olarak kullanılan Laropal A 81'in de FT-IR ve NMR ile karakterizasyonu yapıldı. Ketonik reçineye alternatif olarak hazırlanan Laropal A-81 içeren mürekkep formülasyonları hazırlandı. Ticari ketonik reçine ve sentezlenen CFR ile mürekkep ve baskı özellikleri kıyaslandı.

Reçinelerin OH miktarı, total formülasyonda; hem vernik hem de mürekkepte parlaklığı etkileyen birincil unsurdur. Sentezlene ve ticari UK 100 reçinesinin hidroksil tayininde belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Glossmetre ile ölçüm sonuçları bunu desteklemektedir.

Laropal A81 aldehit reçineyi, ticari ketonik reçine ve CFR ile kıyaslamak için PA esaslı mürekkep formülasyonu seçildi. Çizilme direnci olarak Laropal A81, ketonik reçineden daha iyidir, viskozitesi daha düşüktür. Ayrıca parlaklık özellikleri bakımından CFR ve ticari ketonik reçine, Laropal A81 den daha iyidir. Sonuç olarak, Türkiye'de kullanılan ve ithal edilen UK 100 kodlu ketonik reçine ile laboratuvarımızda sentezlenen CF reçinenin, mürekkep ve vernik formülasyonlarında çok yakın benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre, CFR reçine ile aldehit reçine sentezlenerek, Türkiye ekonomisine katkıda bulunulabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Aydemir, C. (1999). Heat-Set Web Ofset Mürekkeplerinin Buhar Basıncı Yöntemiyle İdeal Kuruma Sıcaklıklarının Belirlenmesi M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, İstanbul.
- [2] Leach, R.H., P.R.J., H. E.P. M.M.J., S, H.G. (2008). *The Printing Ink Manual*. Fifth Edition, England, 3-5.
- [3] Robert T., (2014) *Green Ink In All Colors-Printing Ink From Renewable Resources*, Braunschweig, Germany.
- [4] H. Kipphan,(2000) *Handbuch der Printmedien*, Springer Verlag, Heidelberg, 139
- [5] Yürekli, Ş. (1997). *Reçine ve Boya Teknolojisi*, Cilt II, İstanbul, 1-8.
- [6] Thompson, B. (2004). *Printing Materials Science and Technology*. 2nd Edition, DK, 371-380.
- [7] Mewis J. ve Wagner J. N., 2008, *Thixotropy*. KU Leuven, Belgium, 150
- [8] Shen W., M. Y., M. G., (2007) *Journal of Colloid and Interface Science*, *Adhesion and anti-adhesion of viscous fluids on solid surfaces-A study of ink transfer mechanism in waterless offset printing*, Australia, 348-357.
- [9] Özer, E.H. (2010). *Ofset Baskı Mürekkeplerine Yapılan Fiziksel Testlerin Uygulamalı İncelenmesi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [10] Lavella, J. S (1988) *NAPIM Studies on Flow Cups. Flexo*, 18-20.
- [11] ASTM D 1200 (2010), *Standart Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup Standard*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA
- [12] ASTM D 2794 (2010), *Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact)*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA

- [13] Todd, R.E. (2000). Printing inks Formulation Principles, Manufactures and Quality Control Testing Procedures. *Pira International*, DK. 71-76.
- [14] Othmer K., (1981) *Encyclopedia of Chemical Technology* (3rd Edition), V.13 (374-397) & V.19 (110-175), New York, USA
- [15] Ahmed S., (2007) *Polymer Science Coatings and Adhesives Technology of Printing Inks*, New Delhi, India
- [16] Çimen, İ. (1997) *PolymerMatbaa Mürekkepleri, Ulusal Ambalaj Teknolojisi ve Yan Sanayi Kongre Kitabı*. 313-318.
- [17] Üçüncü M., (2011) *Gıda Ambalajlama Teknolojisi* 408-409, İstanbul,
- [18] Ergin, M.A., (1999) *Ambalaj Hammaddelerinden Kağıt-Karton* 99. *Uluslararası Amb. Kongre Kitabı*. 171-176,
- [19] Aplincourt. M., M.P., ve P.J.C. (1996), *Physical and Chemical Reactions between Metallic Packaging Materials and the Constituents of Food-Corrosion and Protection*, 151-180,
- [20] Piringer, O.G. (1993), *Verpackungen für Lebensmittel*. VCH Verlag, Weinheim, 403
- [21] Efe, N.G., Ş.O ve Ö.L. (2006), *Temel Baskı Sistemleri*, Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi. 119, 170-174.
- [22] Efe, N. G., Ş.O. ve Ö.L. (2007), *Flekso Baskı Sistemi*. Plastik ve Ambalaj Teknolojisi Dergisi. 121, 72-76.
- [23] Deganello D. , Cherry J.A. , Gethin D.T. and Claypole T.C. (2010), Patterning of microscale conductive networks using reel-to-reelflexographic printing, *Thin Solid Films* ,518 , 6113 – 6116.
- [24] Deganello D. , Cherry J.A. , Gethin D.T. and Claypole T.C. (2012b), Roll-to-roll flexographic printing of highly accurate conductive micro-scale , Scientific Conference, proceedings LOPE-C 2012, ISBN 978-3-00-038122-5, 325–328
- [25] Parlak, H. (2002). *Flekso Baskıda Nokta Kazancının Baskı Kalitesine Etkilerinin İncelenmesi*, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- [26] Niaounakis M., 2013, *Biopolymers: Processing and Products*, Patent No: WO2013038068 A1, Teknologian Tutkimuskeskus VTT.

- [27] **G. Hennig, K. Selbmann, S. Mattheus, R. Kecke, S Bruning**, (2006)
Manufacturing Flexible Packaging, *Laser precision micro fabrication in the printing industry*, Oxford 89-98.
- [28] **Hiroyoshi N. , Shigeru M. , Hirofumi N. , Toshihiko T. , Masaru K.** (2006),
OLEDs with gravure printing method, *Papers of Technical Meeting on Electron Devices* , IEE Japan, EDD-06 (1–16.18–36), 61 – 64 .
- [29] **Bornemann N. , Sauer H. and Dörsam, E.** (2011), *Gravure printed ultrathin layers of small molecule semiconductors on glass* , Journal of Imaging Science and Technology , 55 , 40201-1-40201-8.
- [30] **R. Reiter, N. Patel**, Vegetable Oil Based Thermosetting Lithographic Ink System, SUN Chemicals, 1999, EP0731150B1
- [31] **Southee D.J. , Hay G.I. , Evans P.S. and Harrison D.J.** (2008), *Flexible dot-matrix display manufacture by offset lithography*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 943-948 .
- [32] **Maile J. F. , Pfaff G., and Reynders P.** (2005), *Effect Pigments-Past, Present and Future*, Progress in Organic Coatings 54, Germany, 150-163.
- [33] **R. Woodbridge** (1991), Principles of Paint Formulation, Glasgow, New York,
- [34] **Solomon, D. H.** (1967), The Chemistry of Organic Film Formers, John Wiley & Sons, New York, 34.
- [35] **Niaounakis M.**, 2013, *Biopolymers: Processing and Products*, Patent No: WO03062334 A1
- [36] **Kehr, J. A.** 2003, A Foundation for Pipeline Corrosion Protection; NACE: Houston, TX.
- [37] **Ho, D. L., and Glinka, C. J.** (2004). New insights into Hansen’s solubility parameters. J. Polym. Sci. Polym. Phys. **42**(23), 4337–4343.
- [38] **Oktav, M.** (1994). Kağıt ve Mürekkep Arayüzeyinin Baskı Kalitesine Etkisini Belirleyen Faktörlerin İncelenmesi, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [39] **Bieleman, J.**, (2000). “*Additives for Coatings*”, Wiley-VCH Verlag, Weinheim (ISBN 3-527-29785-5), 372 .

- [40] Kibblewhite, R.P., N.S. Thompson. (1973). *The ultrastructure of the middle lamella region in resin canal tissue isolated from slash pine hollocellulose*, Wood Sci. and Tech.7: 112-116
- [41] Pilato, L. (2010) Phenolic Resins, *A Century of Progress*, Springer-Verlag Berlin, 41-44.
- [42] Marrison, R.T., Boyd, R.N. (1983). *Aldehydes and ketones, organic chemistry, third edition*, Baston, 617-647.
- [43] Kızılcan, N. (1995). *Modifiye Keton/Aldehit Reçineleri*, İstanbul Teknik Üniversitesi Doktora tezi, İstanbul
- [44] İkizler, A., (1993) Organik Kimyaya Giriş, KTÜ Yayınevi, Trabzon- 95.
- [45] Şimşek, İ. (2009). *Subkritik Su Ortamında Aldol Kondensasyon Tepkimelerinin İncelenmesi*, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi
- [46] Talınlı, E.N. (1986). *Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.
- [47]Cung, W. and Blank, Norman, E. (1990)., *Caster oil-based polyoxyallylene poluretanes for uderbody coating and the like*, C.A. 113, 99531k, EU Pat. Appl. E. P 364738, 10.
- [48]Doğan, A. (2009). *Sub- ve Süperkritik Alkollerle Endüstriyel Öneme Sahip Bazı Esterlerin Sentezi*, Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi,
- [49] Akar, A. ve Öztürk, T. (1988). Modification of Cyclohexanon-Formaldehyde Resin, *Die Angew, Macromolecular Chemie*, (156): 49-58.
- [50] Uyanık, N., Kızılcan, N. ve Akar, A. (1998). ABA Type Block Copolymers containing Poly (dimethylsiloxane) and Ketonic Resin, *J. Appl. Polym. Sci.* (67), 643.
- [51] A. Kumar, V. Katiyar, (1990), *Modelling and experimental investigation melamine formaldehyde polimerization*, *Macromolecules* 23, 3729–3736.
- [52] R.J. Meier, A. Tiller, S.A. Vanhommerig, J. (1995) *Molecular Modelling Melamine- Formaldehyde Resins, 2. Vibrational Spectra of Methylolmelamines and Bridged methylolmelamines*, *Phys. Chem.* 99, 5457-5464.
- [53] B. Young, M.G. Kim, J. (2007) *Evolution of Melamine Modified Urea-Formaldehyde Resins ParticleBond Binders*, *Appl. Polym. Sci.* 106, 4148–4156.
- [54] Schildlnecht, , (1977) , *Polymer Processes High Polymers*, Vol.29 (497-534)

- [55] Wiley J.,(2003) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.31, 512- 513
- [56] H. Petersen, K. Fischer, H. Klug, W. Trimborn, H. Schmidt,(1981), US Patent 4,243,797
- [57] H. Petersen, G. Immel, W. Weiss, H. Schmidt, (1986), G. Busse, US Patent 4,621,133.
- [58] K. Fischer, H. Petersen, H. Kasch, H. Schmidt,(1990) US Patent 4, 906, 727.
- [59] Y.F. Zhang, X.R. Zeng, J. (2009), Cent. South. Univ. Tech.80–84
- [60] Xingrong Z., Zhang Y., Li H., 2009, *Two-step synthesis and characterization of urea–isobutyraldehyde–formaldehyde resins*, South China University of Technology, China.
- [61] Pavia D. L., Lampman G. M. and Kriz G. S. (2001). *Introduction to Spectroscopy*, Third Edition, Thomson Learning Berkshire House, London, UK, 22.
- [62] Yıldız A. ve Genç Ö. (1993). *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 109.
- [63] Erdik, E. (1998). *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, 2. Baskı, Gazi Kitabevi. Ankara, 166.
- [64] Togrul, T. (1995). *Enstrümantal Analiz*, Editör, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 101-117.
- [65] ASTM D 3964 (2010), Standard Practice for Selection of Coating Specimens for Appearance Measurements, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [66] ASTM D 523 (2012), Standard Test Method for Specular Gloss, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [67] ASTM D 1200 (2010), Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [68] ASTM D 3359 (1997), Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [69] ASTM D 823 (2012), Standard Practices for Producing Films of Uniform Thickness of Paint, Varnish, and Related Products on Test Panel, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.

- [70] ASTM F 2496-11 (2012), Standard Practice for Determining the Scratch Hardness and Scrape Adhesion of Prints and Coatings, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [71] Uyanık, N., Kızılcan, N., Akar, A., (1997), ABA-Type Block Copolymers Containing Poly (dimethylsiloxane) and Ketonic Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, 643–648.
- [72] Kızılcan, N., Akar, A., (2005), *Modification of Cyclohexanone–Formaldehyde Resins with Silicone Tegomers*, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, 97-101.
- [73] Turley, P. A.; Pietrantonio, A. *Rapid Hydroxyl Number Determination by Near Infrared Reflectance Analysis*, *J. Cell Plast.* 1984, 20/4, 274-278.
- [74] ASTM D 4274-88 (1990), Standard Test Methods for Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols, *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.
- [75] Hanna, J. G.; Siggia, S. “Primary and Secondary Hydroxyl Group Content of Polypropylene Glycols”; *J. Polym. Sci.* 1962, 56, 297-304.
- [76] Kızılcan, N. (1995). *Modifiye Keton /Aldehit Reçineleri, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Zeynep KÖKNAROĞLU ARSLAN

Doğum Yeri ve Tarihi : Üsküdar, 1987

E-Posta : zeynepkoknaroglu@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

Lisans : 2010, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

2010 Yılında Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde bitirme tezimi, Bitkisel Yağlardan Polyol Üretimi konulu projede tamamladım. Bu projeyle, yenilenebilir enerji kaynaklarından polyol üretebilme başarısına erişmiş olduk. 2011 yılından beri, mürekkep, yapıştırıcı ve kozmetik ham madde satış müdürü olarak özel bir şirkette çalışmaktayım. Ayrıca sektörün ihtiyaçlarını karşılayacak ölçüde araştırmalar yaparak, çeşitli üretim hatlarında danışmanlık yapmaktayım. Mürekkep sektörünün ihtiyaçlarından yola çıkarak, Türkiye'deki tüketim hacmini düşünerek ve ithalat bağımlılığımızın azalmasına yardımcı olmak için, ketonik reçine sentezlemeyi başardık.