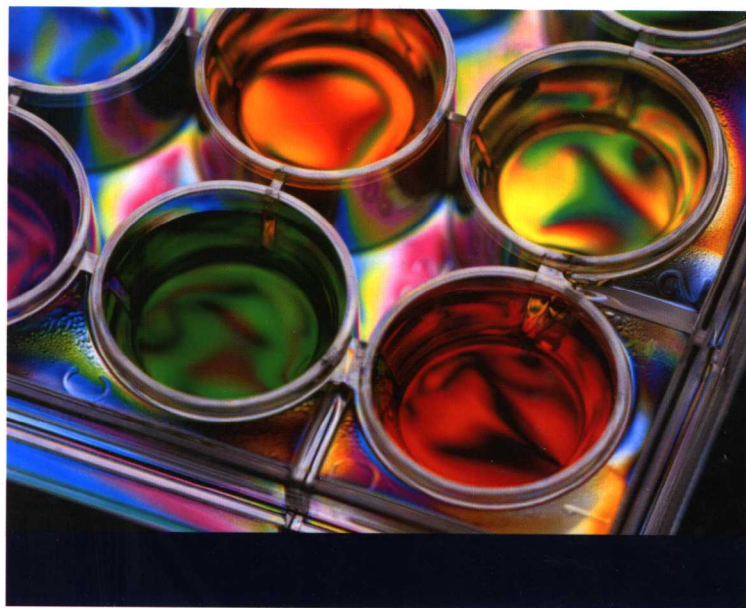


辛秀兰 等编著

水性油墨



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水性油墨/辛秀兰等编著. —北京: 化学工业出版社,
2004. 11

ISBN 7-5025-6280-X

I. 水… II. 辛… III. 水溶性油墨-生产工艺
IV. TQ638

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 112248 号

水性油墨

辛秀兰 等编著

责任编辑: 丁尚林

文字编辑: 林 丹

责任校对: 顾淑云 宋 玮

封面设计: 潘 峰

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 18½ 字数 336 千字

2005 年 1 月第 1 版 2005 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6280-X/TQ·2107

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

近年来，随着环保要求的不断提高，在包装印刷和商业印刷等方面已逐渐增加了许多卫生、环保方面的要求和制约条件。在这种大趋势下，努力开发无公害污染的“绿色”印刷材料水性油墨，将会取得良好的经济效益和社会效益。

水性油墨也叫水基油墨，是以水为溶剂或分散介质的油墨。水性油墨能降低火灾隐患、减少对大气的污染和使印刷室内的环境保持清洁，因此，大力研制和开发这类油墨具有重要的意义。在欧美国家的新闻报业印刷和包装装潢印刷中，水性柔性版油墨已成为平版印刷油墨的主要竞争对手。我国在低档水性油墨方面已经达到一定水平，并在纸箱印刷上得到广泛应用，但在中高档水性油墨上研发缺乏后劲。在国际大环境下，为了使我国在水性油墨的应用和研发方面也走在前面，对水性油墨的物理化学性质有一个全面了解，特编写此书。

水性油墨包括有版印刷水性油墨和无版印刷水性油墨，因篇幅有限本书只介绍了有版印刷水性油墨的制造原理和工艺。本书第1章重点介绍水性油墨与溶剂型油墨之间的区别和联系；第2章对影响水性油墨基本性质的主要成分——连接料的组成和制造进行了着重介绍；第3章重点介绍了适于水性油墨用颜料的品种和应用特性；第4章介绍了水性油墨中经常使用的助剂；第5章和第6章分别介绍了水性油墨生产原理和制造工艺；第7章和第8章分别介绍水性柔版油墨、水性凹版油墨配方设计原则和应用中出现的问题；第9章对水性网版油墨的配方设计原则进行简单介绍；第10章介绍了水性油墨的常用检测方法。

本书共分10章，其中第4章为金琼花编写，其余均为辛秀兰编著。在编著过程中，刘云、王永刚、张奇、由雪峰等人在资料收集和打印方面给予大量帮助，在此深表谢意。

受作者学识所限，书中不足之处在所难免，敬请广大读者指出。

辛秀兰

2004年10月

内 容 提 要

本书全面介绍了水性油墨的组成、制造原理与工艺、质量检验等。内容主要包括：水性油墨与溶剂型油墨之间的区别和联系；影响水性油墨基本性质的主要成分——连接料的组成和制造；适于水性油墨用颜料的品种和应用特性；水性油墨的常用助剂；水性油墨生产原理和制造工艺；水性柔版油墨、水性凹版油墨配方设计原则和应用中易出现的问题；水性网版油墨的配方设计原则；水性油墨的常用检测方法。

本书适合于从事油墨生产与应用的技术人员使用。

目 录

第 1 章 导 论

1.1	水性油墨发展历程	2
1.2	国内外水性油墨的发展现状	3
1.2.1	国外现状	3
1.2.2	国内现状	3
1.3	水性油墨概述	4
1.3.1	连接料	4
1.3.2	颜料	4
1.3.3	助剂	4
1.4	水性油墨与传统溶剂型油墨的比较	4
1.4.1	制造过程比较	5
1.4.2	水的特性	5
1.4.3	印刷适性的比较	6
1.5	水性油墨体系的配方和设计	10
1.5.1	设计水性油墨要注意的因素	10
1.5.2	配方	12
1.6	水性油墨的应用	23

第 2 章 水性油墨用连接料及原材料

2.1	水性连接料的基本性能	25
2.2	水性连接料的基本组成	26
2.3	天然水溶性树脂	27
2.3.1	淀粉	27
2.3.2	糊精	28
2.3.3	阿拉伯树胶	29
2.4	改性天然水溶性树脂	29
2.4.1	改性淀粉	29
2.4.2	纤维素酯	29

2.4.3	纤维素乙醚	31
2.4.4	水溶性油	32
2.4.5	松香改性树脂	35
2.5	合成水溶性树脂	36
2.5.1	获得树脂水溶性的基本原理	36
2.5.2	聚乙烯醇	36
2.5.3	水溶性环氧树脂	37
2.5.4	水溶性醇酸树脂	40
2.5.5	水溶性聚酯树脂	44
2.5.6	水性聚氨酯	47
2.5.7	水溶性丙烯酸酯树脂	69
2.6	水分散树脂 (水包油)	76
2.6.1	聚丙烯酸乳液	76
2.6.2	聚醋酸乙烯酯乳液	77
2.6.3	醋酸乙烯酯-乙烯共聚乳液	79
2.6.4	聚氨酯乳液	80
2.6.5	其他水分散型树脂的制造	82
2.7	助溶剂和助剂	83
2.7.1	甘醇醚助溶剂在水墨中的应用	83
2.7.2	助剂	89
2.8	中和剂	89
2.9	水溶性树脂干燥机理	90

第3章 水性油墨用颜料

3.1	概论	93
3.2	白色颜料	94
3.2.1	钛白粉	94
3.2.2	锌白颜料	96
3.3	黑色颜料	97
3.4	无机彩色颜料	100
3.5	有机彩色颜料	101
3.5.1	黄色颜料	101
3.5.2	红色颜料	105
3.5.3	绿色颜料	114
3.5.4	蓝色颜料	116
3.5.5	紫色颜料	122

3.5.6	橙色颜料	127
3.6	水性油墨中颜料选择和分散	129
3.6.1	水性体系中干颜料选择	129
3.6.2	水性颜料分散	131

第4章 水性油墨用助剂

4.1	pH 值稳定剂	132
4.2	冲淡剂	132
4.3	稀释剂	133
4.4	消泡剂	133
4.5	快干剂	137
4.6	润湿分散剂	137
4.7	增稠剂	138
4.8	杀菌抑菌剂	138
4.9	抗擦剂	143

第5章 水性油墨生产的基本理论

5.1	色彩学	144
5.1.1	颜色的形成	144
5.1.2	颜色的分类和特性	145
5.1.3	油墨三原色	146
5.1.4	油墨配色	149
5.2	界面学	152
5.2.1	润湿和分散	152
5.2.2	颜料的稳定性	157
5.3	流变学	158
5.3.1	流变性	158
5.3.2	黏性	161
5.3.3	黏弹性	161
5.4	水性油墨中泡沫产生的机理与消泡剂的使用	162

第6章 水性油墨的生产及设备

6.1	准备	168
-----	----	-----

6.1.1	颜料的颜色性能	168
6.1.2	颜料的耐抗性能	171
6.1.3	颜料的分散性能及其评定	174
6.1.4	颜料的流变性及其存放稳定性	175
6.1.5	颜料其他性能及其测定	175
6.2	颜料在连接料中的润湿	177
6.3	油墨的搅拌	179
6.3.1	混合	179
6.3.2	搅拌设备	179
6.4	轧墨	186
6.4.1	三辊机的结构	186
6.4.2	三辊机的供料	189
6.4.3	三辊机的研磨	190
6.4.4	三辊机的使用	191
6.5	球磨设备	194
6.5.1	卧式球磨机	194
6.5.2	立式球磨机	197
6.5.3	立式及卧式砂磨机	199
6.6	油墨的调配	201
6.6.1	器材	202
6.6.2	原料	203
6.6.3	颜色的调配	203
6.6.4	调配工艺	204
6.6.5	调配过程	205
6.7	油墨的存储	206

第7章 水性柔版油墨

7.1	柔版印刷	208
7.1.1	柔版印刷原理	208
7.1.2	柔版印刷的国内外现状	209
7.2	国内外水性柔版油墨的开发应用现状	210
7.2.1	国外现状	210
7.2.2	国内现状	211
7.3	水性柔版油墨配方的技术依据	211
7.3.1	水性柔版油墨配方原理	211
7.3.2	影响水性柔版油墨配方设计的因素	213

7.4	原材料的选择和制备原理	216
7.4.1	水性连接料	216
7.4.2	水性油墨中颜料选用的一般要求	223
7.4.3	水性油墨中助剂的选用	223
7.5	水墨分散和稳定化的原理	224
7.6	常见水性柔版油墨的类型、配方及其使用	226
7.7	水性柔版油墨印刷故障及解决方法	233
7.7.1	印前容易产生的异常现象及解决方法	233
7.7.2	印刷过程中产生的故障及解决方法	234
7.7.3	印后发生的异常现象和解决方法	237

第8章 水性凹版油墨

8.1	凹版印刷原理	241
8.2	水性凹版油墨特点	241
8.3	水性凹版油墨配方设计原则	242
8.4	水性凹版油墨的原材料选择和生产	245
8.4.1	水性凹版油墨原材料的选择	245
8.4.2	水性凹版油墨的生产	249
8.5	常见水性凹版油墨制造	250
8.5.1	水性塑料薄膜凹版油墨	250
8.5.2	水性凹版铝箔油墨	251
8.6	水性凹版油墨配方举例	252
8.7	水性凹版油墨经常出现的印刷故障及排除方法	257
8.7.1	阶调再现性出现的故障	258
8.7.2	凹版出现灰雾及糊版	258
8.7.3	和纸张质量有关的故障	258
8.7.4	水性油墨干燥慢	259
8.7.5	包装纸及纸板用水性油墨的问题	259

第9章 水性网印油墨

9.1	丝网印刷原理	261
9.2	水性网印油墨的特点	261
9.2.1	水性网印油墨的干燥问题	262
9.2.2	水性网印油墨的固着问题	262
9.2.3	水性网印油墨的全水性化问题	262

9.2.4	水性网印油墨的优缺点	262
9.3	水性网印油墨组成	263
9.4	水性网印油墨的设计原则与配方	265
9.4.1	水性网印油墨的设计原则	265
9.4.2	水性网印油墨配方	265
9.5	水性网印油墨的应用	266
9.5.1	水性网印油墨四色网点印刷实例	266
9.5.2	织物水性网印油墨印刷	267
9.6	水性 UV 油墨	267
9.6.1	研发水性 UV 油墨的意义	267
9.6.2	国内外研发水性 UV 油墨实例	267
9.6.3	水性 UV 油墨配方与制法	268

第 10 章 水性油墨质量检验

10.1	水性油墨颜色检验方法 (GB/T 14624.1)	270
10.2	水性油墨着色力检验方法	271
10.3	水性油墨细度检验方法	272
10.4	水性油墨黏度检验方法 (GB/T 13217.5)	273
10.5	水性油墨耐乙醇、耐碱、耐酸、耐水检验方法甲 (浸泡法)	274
10.6	水性油墨耐乙醇、耐碱、耐酸、耐水检验方法乙 (滤纸渗透法)	275
10.7	水性油墨干性检验方法	276
10.8	水性油墨流动度检验方法	277
10.9	水性油墨稳定性检验方法	278
参考文献		280

第 1 章

导 论

随着工业化的发展，人们在改善生产、生活条件的同时，也在对赖以生存的地球环境造成破坏和污染。无论是发达国家还是发展中国家，都不同程度地受到环境问题的威胁。整个地球也面临着诸如使得全球变暖的温室效应、大气臭氧层空洞、水污染及沙漠化等各种问题。正是基于这种对环境保护的重要性及迫切性的认识，西欧、北美等发达国家从 20 世纪 70 年代开始开展了环境治理及环境保护的全民性活动。政府环保、立法部门迅速制定各种切实可行的法律，分阶段实施。工业部门也积极响应，制定分阶段达标计划。在美国，为了控制有机溶剂挥发到空气中制定了洛杉矶 66 号法令，这个法令的制定限制了某些光化学活性溶剂的使用，因为它们有产生“烟雾”的趋向（图 1-1）。在这种背景下，使用溶剂墨的印刷行业也面临着新的选择。用于包装、报纸、杂志印刷的溶剂性油墨不少是以苯、甲苯、二甲苯之

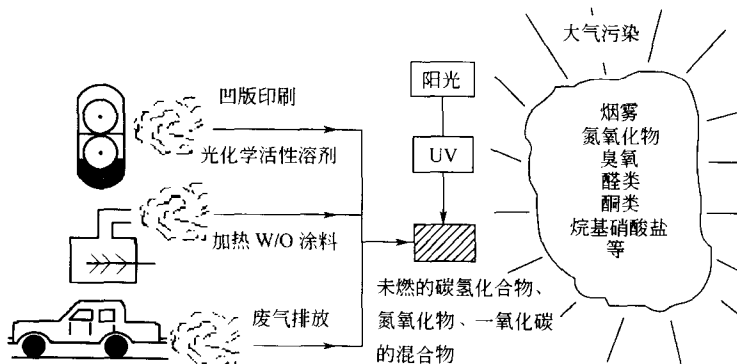


图 1-1 大气污染的几种影响因素

类的芳香族化合物为溶剂的，溶剂挥发后，不但对空气造成污染，而且是致癌物质。目前使用这类溶剂的行业通常有两种选择：一种是安装溶剂回收装置，将印刷过程中挥发出的苯类溶剂予以回收，然后或进行焚烧，或采用更具创造性的以 VOC 为食的微生物或细菌处理体系；另一种是采用对环境污染程度低、毒性小的溶剂来取代芳香类溶剂。前者所使用的回收设备投资大，操作费用也不低；后一种是对油墨生产配方的调整和改进。较早取代苯类溶剂的是醇类，通常称为醇溶性墨，但这类溶剂仍属于 VOC 之列。随着环保要求的进一步提高，市场对非有机溶剂油墨的需求在增长，水性油墨的开发和应用正是顺应了这一发展要求。水性油墨能降低火灾隐患、减少大气污染和使印刷室内的环境保持清洁。同时 20 世纪 70 年代开始的水性树脂和乳液的开发应用也大大地推进了水墨技术发展进程。随着原料生产、油墨制造、纸张制造、印刷机设计、干燥和印刷装备制造等各方面的相关协作，水性油墨的应用越来越广泛。

1.1 水性油墨发展历程

水性油墨也叫水基油墨，是以水为溶剂制成的油墨。水性油墨是古老的而又新兴的油墨。据史书记载，我国早在公元 220~420 年间就发明了水性油墨，这种油墨只适用于纸制品和木制品的印刷。17~18 世纪随着印刷技术和石油化工的发展，早期的水性油墨已不适应金属制品和非吸收材料的印刷，因此出现了油性和溶剂型油墨，水性油墨几乎无人问津。到了 20 世纪 70 年代，随着环境保护意识增强和水性树脂新品种的开发，水性油墨重新受到重视，使用面逐渐扩大，到如今水性油墨因具有的独特优势已成为目前最具发展前景的油墨品种。由图 1-2 可见，溶剂基油墨已进入成熟期并开始向衰退期过渡，而水性油墨正处于成长期，发展速度很快，品种质量日趋完善，极有可能完全取代其他油墨并占领印刷市场。

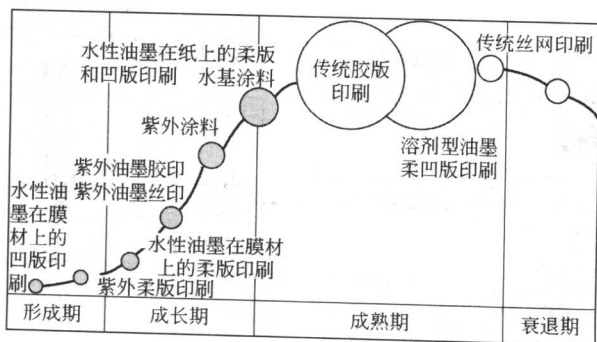


图 1-2 印刷油墨的发展历程

1.2 国内外水性油墨的发展现状

1.2.1 国外现状

美国和西欧各国较早开发和应用了水性油墨。据报道,在欧美国家的新闻报业印刷和包装装潢印刷中,柔版油墨特别是水性柔版油墨已成为平版印刷油墨的主要竞争对手,见表 1-1。尤其在美国和加拿大,已有 90% 以上的印刷厂家均使用对人体和环境无公害的水性柔版油墨或柔版 UV 油墨来印刷食品包装、医疗、生活用品。

表 1-1 美国柔版油墨(水性、溶剂型)销售额对比统计(1996~2000年)

柔性版油墨 品种	1996年		1996~2000年增长率 /%
	销售额/美元	所占百分比/%	
水性油墨	5.45 亿	69	6.2
溶剂型油墨	2.40 亿	31	2.9
合计	7.85 亿	100	

1.2.2 国内现状

在我国,20世纪70年代末天津油墨厂对水性凹印纸张油墨进行了研制,90年代又研制成功水性凸版塑料表刷油墨。如今大多数油墨厂都不同程度地对水性油墨进行了研制和开发工作,并取得一定成效。随着国外柔版印刷技术的不断进步和日趋完善,近年来国内的印刷包装界和新闻界对柔版印刷及水性油墨有了新的认识和需求。先进柔印设备的引进,推进了高档水墨的开发应用。国内已开发和正开发的水性柔版油墨产品主要有以下3种。

- ① 纸箱印刷用油墨,但高档包装仍使用进口油墨。
- ② 纸杯印刷用油墨,但高档包装仍使用进口油墨。
- ③ 精品柔版印刷油墨,精品包装柔版印刷机引进后,现多采用随带来进口油墨。

因国内水性油墨质量达不到印刷厂高档印刷的需求,而进口油墨价格很贵,引进柔印机的厂家都在寻找进口油墨的替代品。因此,研制高质量的水性柔版油墨具有重要的应用价值。总的说来,因为我国目前还没有确定油墨挥发程度的法令,所以导致印刷厂家对水性油墨的需求不是很强劲,造成水性油墨开发的后劲不足。

1.3 水性油墨概述

水性油墨是由有色体、连接料、体质颜料、助剂等物质组成的均匀浆状胶黏体，能进行印刷，并在被印刷物体上干燥。水性油墨的主剂由作为分散相的颜料和作为连续相的连接料组成。颜料赋予油墨以颜色，连接料提供油墨必要的转移性能。水性油墨的组成如图 1-3 所示。

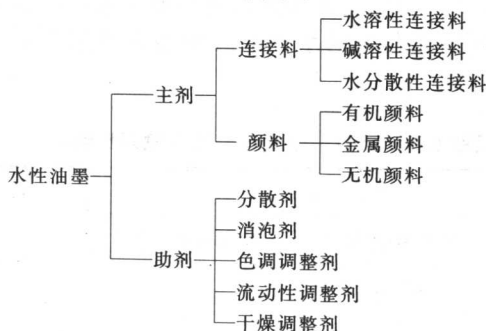


图 1-3 水性油墨的组成

1.3.1 连接料

连接料是油墨的流体部分，能使着色料即颜料在分散设备上轧细、分散均匀；在承印物上附着牢固，而且使油墨具有必要的光泽、干燥性能和印刷转移性能。水性油墨连接料一般按溶解性能命名。

1.3.2 颜料

颜料在油墨中是为油墨提供颜色和各種耐（久）性，对油墨的流变性能（流动性、黏度等）也有较大的影响。

1.3.3 助剂

助剂（辅助剂）是油墨制造以及印刷使用中为改善油墨本身性能而附加的一些材料。按基本组成配制的油墨，在某些特性方面仍不能满足印刷使用上的要求，或者由于条件的变化而不能满足印刷使用上的要求时，必须加入少量辅助材料来解决。

1.4 水性油墨与传统溶剂型油墨的比较

油墨是一种均匀的分散体系，要求其中的各个组分具有一定的相容性。对

水性油墨来说就是要求连接料、颜料和水之间的表面张力尽可能接近,这样才有可能使三者成为一个稳定的胶态体系。在这三个组分中,因为水是主要组分,而且其表面张力较大,所以降低水的表面张力是首要问题,其次可以对树脂进行改性,增大其表面张力。经过近 30 年的研究,人们已经得到了有关水性油墨组成的经验规律,并制备出性能可与传统溶剂型油墨相媲美的水性油墨。

1.4.1 制造过程比较

水性油墨与传统溶剂型油墨的组成和制造过程如图 1-4 所示。在传统有机溶剂型油墨中,有机溶剂的作用是溶解或分散树脂或颜料,在水性油墨中,水是溶剂,与有机溶剂相比,水有明显不同的性质(表 1-2)。

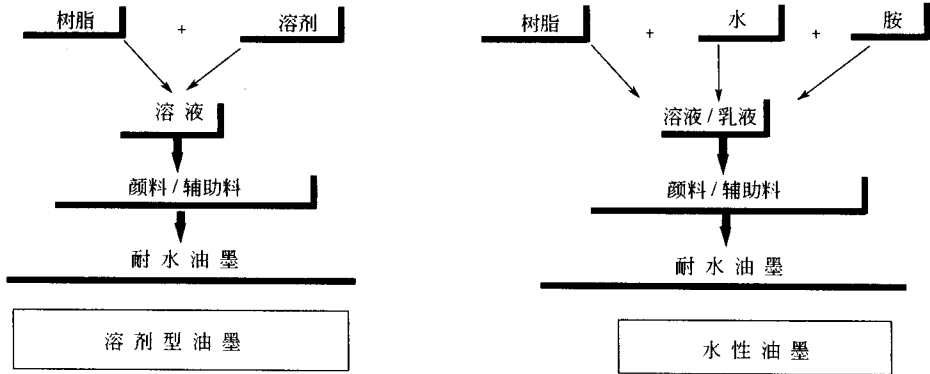


图 1-4 水性油墨与溶剂型油墨的组成和制造过程

表 1-2 水与有机溶剂的性能比较

性能	水	有机溶剂(二甲苯)	性能	水	有机溶剂(二甲苯)
沸点/°C	100.0	144.0	黏度/mPa·s	1.0	0.8
凝固点/°C	0.0	-25.0	相对挥发性(二乙醚=1)	80.0	14.0
溶解度参数/(J/cm ²)			25°C 的蒸汽压/hPa	23.8	7
δ _D	12.6	17.8	比热容/[J/(g·°C)]	4.2	1.7
δ _P	32.1	1.0	挥发热/(J/g)	2300	39.0
δ _H	35.1	3.1	介电常数	78.0	2.4
综合	49.3	18.0	热导率/[kW/(m ² ·°C)]	5.8	1.6
氢键指数	39.0	4.5	相对密度 d ₄ ²⁰	1.0	0.9
偶极矩/D	1.8	0.4	折射率 n _D ²⁰	1.3	1.5
表面张力/(mN/m)	73.0	30.0	闪点/°C	—	23

1.4.2 水的特性

① 水在 0°C 结冰,根据这一规律,水性油墨应保存在凝固点以上,并且应

随时检查油墨的技术性能（稳定性、使用性、表面特性）是否因凝固而变化。

② 水的沸点是 100°C ，因而水的挥发性比一般溶剂低得多。为了使油墨在表面形成好的膜层，应该在水性油墨中加入辅助溶剂和成膜助剂。

③ 水的表面张力明显比有机溶剂高，为了使颜料和印品表面具有较好的浸润性，应该使用表面张力大的树脂和加入助剂降低水的表面张力。

④ 与有机溶剂相比，水的汽化热较高。因此水性油墨印品的干燥需要更多的能量和需要更长的时间。

⑤ 水具有不燃性。因而水性油墨有利于储存和运输，使用时接触安全性高。

⑥ 水具有与有机溶剂完全不同的溶解度，同时水的偶极矩和介电常数与有机溶剂不同。水有明显的极性，能形成强氢键。因此，水和树脂之间的相互作用在性质和强度方面都与有机溶剂型油墨不同，应该选择极性与水接近的树脂，同时应考虑和颜料之间的极性匹配。

⑦ 水的电导率和热导率与有机溶剂有明显差别，所以在设计水性静电喷涂油墨时应考虑水的非绝缘性。

由于水与有机溶剂的差别，导致水性油墨与有机溶剂型油墨控制耐性和复溶性方法不同。任何印刷版在印刷过程中形成的膜必须易溶解在液体油墨中，还要保证印刷停机后再启动印刷时不出现故障。使用有机溶剂型油墨印刷时版上形成的膜易溶解在液体油墨中。但是在使用水性油墨进行印刷时，必须考虑印刷过程的复溶性，同时还要考虑油墨在基质上完全固化时耐水性没有损失，这就需要进行大量实验以得到一个较好的配方。

1.4.3 印刷适性的比较

水性油墨在适性上是不如溶剂型油墨的。就目前的技术，在承印物上水性油墨的适性要比溶剂型油墨差。

有人研究增加挥发性溶剂（VOC）是否能提高溶剂型油墨的适性。用水性油墨、溶剂型油墨在6种承印物——PET（聚对苯二甲酸乙醇酯）、EVA（乙烯-乙酸乙烯共聚物）、LDPE（低密度聚乙烯）、HDPE（高密度聚乙烯）、玻璃纸和镀金属聚酯薄膜上分别进行以下测试：黏附性、印版测试、萨瑟兰摩擦、冷水浸泡、冰皱和湿摩擦。

首先，用溶剂型油墨在承印物上测试油墨的印刷适性。然后，用溶剂型油墨在承印物上测试的印刷适性作为不同种水性油墨的比较基准。

(1) 过程

溶剂型油墨在印刷机上用适量的溶剂稀释到合适的黏度。当得到印刷黏度时，要用指定的模式对指定的5种材料进行印刷。水性油墨的印刷稀释有4种

不同方法。

- ① 水。
- ② 75/25 (水/溶剂)。
- ③ 50/50 (水/溶剂)。
- ④ 溶剂。

对溶剂型油墨的印刷测试和对水性油墨的4种不同稀释方式的测试的结果列在图1-5~图1-10中。测试结果的等级表示为:1为差;2为一般;3为优秀。对这两种油墨进行整体、平均的分析,再经过制表就可得到这样的数据图。这种方法消除了油墨设计过程中所遇到的一些差异。

(2) 结果总结

用PET做承印物(图1-5)。在所有的印刷指标中,水/溶剂的比例为75/25的稀释方式有很高的性能值,能非常接近于溶剂型油墨的基准。

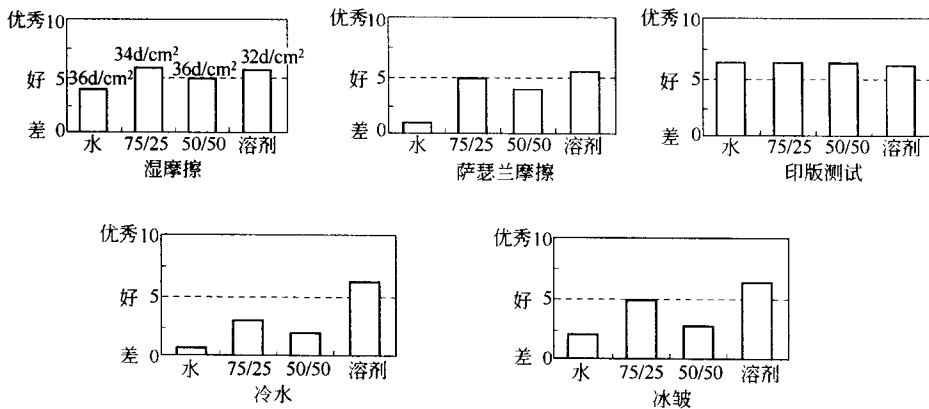


图 1-5 水性油墨在 PET 作为承印物时的印刷指标

不同的测试(如湿摩擦)表明不同的方面,油墨稀释方式(如75/25)表示在柱标下,表面张力的单位在柱标上给出

用EVA做承印物(图1-6)。所有的印刷指标在水/溶剂的比例为50/50时可以达到。尽管在EVA上这些指标要比溶剂型油墨低,但仍然产生很好的效果。

用LDPE做承印物(图1-7)。结果和图中的相一致,在冷水浸泡、萨瑟兰摩擦在水/溶剂的比例为75/25表现较好。在其他测试中,水/溶剂的比例50/50的表现较好。

用HDPE做承印物(图1-8)。结果表明,尽管在水/溶剂的比例为75/25时的湿摩擦测试较好,然而在水/溶剂的比例为50/50时,所有的指标也都是很好的。