



# 水性油墨

第二版

辛秀兰 编著



化学工业出版社



# 水性油墨

第二版

辛秀兰 编著



化学工业出版社

·北京·

本书全面介绍了水性油墨的组成、制造工艺和设计、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、制备和存储；水性油墨用颜料的品种、特性、选择和分散；水性油墨的常用助剂的种类与应用；水性油墨生产的基本理论；水性油墨的生产工艺及设备；水性柔版油墨、水性凹版油墨和水性网印油墨的配方设计原则和应用中易出现的问题。新版中添加了特种水性油墨以及水性油墨环保问题的介绍。本书实用性和可操作性强，适合从事油墨生产与应用的技术人员使用。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

水性油墨/辛秀兰编著. —2 版. —北京：化学工业出版社，2012. 2

ISBN 978-7-122-13251-2

I. 水… II. 辛… III. 油墨-生产工艺 IV. TQ638

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 004227 号

---

责任编辑：邹朝阳 丁尚林

文字编辑：徐雪华

责任校对：顾淑云

装帧设计：尹琳琳

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011）

印 装：大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 20 字数 437 千字 2012 年 5 月北京第 2 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686）售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：49.00 元

版权所有 违者必究

# 第二版前言

本书第一版 2005 年出版至今，已经过去了 6 年，国内水性油墨在经过 6 年的发展之后出现了可喜的现象，一是有两个水性油墨公司上市；二是国内涌现出许多高等院校和科研人员研究水性油墨，开发出许多新型水性油墨；三是国家发布了有关水性油墨标准——水性烟包凹印油墨和水性薄膜凹印复合油墨，制定出水性油墨产品的环保标志标准和许多有关水性油墨的行业标准；四是国内水性油墨生产企业的数量在大幅增长，水性油墨的生产量极大提高。随着大家环保意识的提高，水性油墨已广泛用于墙纸印刷，计算机技术和数字印刷的发展，出现了水基喷墨油墨用量极大增长，食品安全的关注，导致对食品包装及其用墨有新的认识。2010 年 6 月初新闻出版署召集了上海和北京 7 家出版单位及 10 多家印刷企业首次采用水性油墨和柔印工艺印刷了 2010 年中小学秋季教材，共印制 100 个品种，1400 万多册，覆盖 20 余省（区、市），这是一个很好的开端。虽然水性油墨印制成本高于传统的胶印油墨，但其环保优势很明显，而且随着各方面技术的进步，相信在不久的将来水性油墨用于书刊印刷将具有成本和环保两大优势。上述种种原因促成对水性油墨第一版进行修订，去掉了和水性油墨相关性不大的一些内容，增加了市场需求和具有发展前景的水性油墨种类的介绍，并从生产设备和理论方面进行了加深。

关于水性油墨和水基油墨的讨论近年来也一直不断，作者认为水性油墨定义为“以水为溶剂或者是分散介质的油墨”；水基油墨定义为“可以用水稀释的油墨”，这样的话，本书的名字还是叫水性油墨为好。本书第一版更偏重知识的介绍，第二版的不同之处是在油墨原材料及油墨生产中增加了制造工艺和设计内容，这也是作者在这十多年当中根据自己经验和参考大量文献总结出来的一些内容。第二版还增加了两章内容，第 10 章特种印刷水性油墨，在这章重点介绍了水性喷墨油墨、数字印刷用水性油墨、水性墙纸印刷油墨和防伪水性油墨及水性光油。第 11 章水性油墨环保问题，在这章中系统分析了水性油墨配方和生产的环保问题，并给出水性油墨废水处理的方法。其他章节的内容也有补充和修订。

感谢我的研究生张黎明、姜威、高玉李、魏亚娜等在资料搜集和打印工作方面提供的帮助；感谢第一版的合作者金琼花提供的基本素材；感谢油墨协会和中国油墨标委会提供的实践机会；感谢北京市组织部和国家自然科学基金委给予的经费支持，也感谢读者在使用本书第一版过程中提出的宝贵意见。

受作者学识所限，书中难免有不足之处，敬请广大读者指出。

编著者

2011 年 12 月

# 第一版前言

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，因时间关系本书只介绍了有版印刷水性油墨的制造原理和工艺。本书第一章重点介绍水性油墨与溶剂型油墨之间的区别和联系；第二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；第三章重点介绍了适于水性油墨用颜料的品种和应用特性；第四章介绍了水性油墨中经常使用的助剂，第五章和第六章分别介绍了水性油墨生产原理和制造工艺；第七章和第八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；第九章对水性网版油墨的配方设计原则进行简单介绍，第十章介绍了水性油墨的常用检测方法。

本书共分十一章，其中第四章为金琼花编写，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了大量帮助，在此深表谢意。

本人才疏学浅，一定有不足之处，敬请广大读者指出。

2005年2月10日

# 目 录

<b>第 1 章 导论</b> .....	1
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 .....	2
1.2.1 国外现状 .....	2
1.2.2 国内现状 .....	3
1.3 水性油墨概述 .....	4
1.3.1 水性油墨的环保优势及应用 .....	4
1.3.2 水性油墨的组成 .....	4
1.3.3 水性油墨生产工艺流程 .....	5
1.3.4 影响水性油墨墨性的主要因素 .....	5
1.4 水性油墨与传统溶剂油墨的差异 .....	6
1.4.1 制造过程差异 .....	6
1.4.2 水的特性 .....	7
1.4.3 印刷适性的差异 .....	7
1.5 水性油墨体系的配方和设计 .....	12
1.5.1 设计水性油墨要注意的因素 .....	12
1.5.2 配方 .....	13
1.6 水性油墨使用注意事项 .....	15
<b>第 2 章 水性连接料</b> .....	17
2.1 水性连接料的基本组成 .....	17
2.2 天然水溶性树脂 .....	18
2.2.1 淀粉 .....	18
2.2.2 糊精 .....	19
2.2.3 阿拉伯树胶 .....	20
2.3 改性天然水溶性树脂 .....	20
2.3.1 改性淀粉 .....	20
2.3.2 纤维素酯 .....	20
2.3.3 纤维素乙醚 .....	21
2.3.4 水溶性植物油 .....	22
2.3.5 松香改性树脂 .....	25
2.4 合成水溶性树脂 .....	26
2.4.1 获得树脂水溶性的基本原理 .....	26
2.4.2 聚乙烯醇 .....	26
2.4.3 水溶性环氧树脂 .....	27
2.4.4 水溶性醇酸树脂 .....	30
2.4.5 水溶性聚酯树脂 .....	33
2.4.6 水性聚氨酯 .....	36
2.4.7 水溶性丙烯酸酯树脂 .....	55
2.5 水分散树脂(水包油) .....	60
2.5.1 聚丙烯酸乳液 .....	60
2.5.2 聚酯酸乙烯酯乳液 .....	62
2.5.3 醋酸乙烯酯-乙烯共聚乳液 .....	64
2.5.4 聚氨酯乳液 .....	66
2.5.5 其他水分散型树脂制造 .....	68
2.6 树脂水溶性影响因素 .....	69
2.7 连接料制备用助溶剂和助剂 .....	72
2.7.1 甘醇醚助溶剂 .....	72
2.7.2 引发剂 .....	75
2.7.3 乳化剂 .....	76
2.7.4 中和剂 .....	76
2.8 水性连接料的基本性能 .....	76
2.9 连接料制备 .....	77
2.9.1 水性丙烯酸树脂连接料制备 .....	77
2.9.2 水性松香马来酸树脂连接料的制备 .....	78
2.10 连接料的存储 .....	79
<b>第 3 章 水性油墨用颜料</b> .....	80
3.1 概论 .....	80
3.2 白色颜料 .....	81
3.2.1 钛白粉 .....	81
3.2.2 锌白颜料 .....	82
3.3 黑色颜料 .....	83
3.4 无机彩色颜料 .....	85

3.5 有机彩色颜料 .....	86	3.5.5 蓝色颜料 .....	103
3.5.1 黄色颜料 .....	86	3.5.6 橙色颜料 .....	109
3.5.2 红色颜料 .....	90	3.6 水性油墨中颜料选择和分散 .....	111
3.5.3 紫色颜料 .....	98	3.6.1 水性体系中干颜料选择 .....	111
3.5.4 绿色颜料 .....	102	3.6.2 水性颜料分散 .....	112
<b>第4章 水性油墨用助剂</b> .....	<b>114</b>	4.7 杀菌抑菌剂 .....	124
4.1 pH值稳定剂 .....	114	4.8 抗擦剂 .....	128
4.2 稀释剂 .....	115	4.9 抗划伤剂 .....	129
4.3 消泡剂 .....	115	4.10 慢干剂 .....	129
4.3.1 水性油墨中泡沫产生的机理 与消泡剂的使用 .....	116	4.11 防沉降剂 .....	129
4.3.2 几种消泡剂介绍 .....	119	4.12 冻融稳定剂 .....	130
4.4 快干剂 .....	122	4.13 偶联剂 .....	130
4.5 润湿分散剂 .....	123	4.14 成膜助剂 .....	133
4.6 增稠剂 .....	123	<b>第5章 水性油墨生产的基本理论</b> .....	<b>134</b>
<b>第5章 水性油墨生产的基本理论</b> .....	<b>134</b>	5.1 色彩学 .....	134
5.1 色彩学 .....	134	5.1.1 颜色的形成 .....	134
5.1.1 颜色的形成 .....	134	5.1.2 颜色的分类和特性 .....	137
5.1.2 颜色的分类和特性 .....	137	5.1.3 油墨配色 .....	138
5.1.3 油墨配色 .....	138	5.2 界面学 .....	141
5.2 界面学 .....	141	5.2.1 表面张力和表面自由能 .....	141
5.2.1 表面张力和表面自由能 .....	141	5.2.2 液体在固体表面的润湿与 非润湿状态 .....	142
5.2.2 液体在固体表面的润湿与 非润湿状态 .....	142	5.2.3 接触角 .....	143
5.2.3 接触角 .....	143	5.2.4 颜料的润湿和分散 .....	143
5.2.4 颜料的润湿和分散 .....	143	5.2.5 油墨与承印物之间的作 用力 .....	146
5.2.5 油墨与承印物之间的作 用力 .....	146	5.3 流变学 .....	148
5.3 流变学 .....	148	5.3.1 流变性 .....	148
5.3.1 流变性 .....	148	5.3.2 黏性 .....	156
5.3.2 黏性 .....	156	5.3.3 黏弹性 .....	157
5.3.3 黏弹性 .....	157	5.4 水性油墨的固化干燥学 .....	157
5.4 水性油墨的固化干燥学 .....	157	5.4.1 水溶性树脂的成膜固化 机理 .....	157
5.4.1 水溶性树脂的成膜固化 机理 .....	157	5.4.2 水溶性树脂的固化剂 .....	158
5.4.2 水溶性树脂的固化剂 .....	158	5.4.3 水性油墨干燥机理 .....	159
5.4.3 水性油墨干燥机理 .....	159	<b>第6章 水性油墨的生产工艺及设备</b> .....	<b>161</b>
<b>第6章 水性油墨的生产工艺及设备</b> .....	<b>161</b>	6.1 准备 .....	162
6.1 准备 .....	162	6.1.1 连接料原材料选择及其性能 测定 .....	162
6.1.1 连接料原材料选择及其性能 测定 .....	162	6.1.2 颜料选择及其性能测定 .....	165
6.1.2 颜料选择及其性能测定 .....	165	6.2 颜料在连接料中的润湿和分散 .....	171
6.2 颜料在连接料中的润湿和分散 .....	171	6.3 油墨的搅拌 .....	172
6.3 油墨的搅拌 .....	172	6.3.1 混合 .....	172
6.3.1 混合 .....	172	6.3.2 搅拌设备 .....	173
6.3.2 搅拌设备 .....	173	6.4 研磨设备 .....	178
6.4 研磨设备 .....	178	6.4.1 卧式球磨机 .....	179
6.4.1 卧式球磨机 .....	179	6.4.2 立式球磨机 .....	181
6.4.2 立式球磨机 .....	181	6.4.3 砂磨机 .....	183
6.4.3 砂磨机 .....	183	6.5 油墨的存储 .....	185
6.5 油墨的存储 .....	185	<b>第7章 水性柔版油墨</b> .....	<b>186</b>
<b>第7章 水性柔版油墨</b> .....	<b>186</b>	7.1 柔性版印刷 .....	186
7.1 柔性版印刷 .....	186	7.1.1 柔性版印刷原理和特点 .....	186
7.1.1 柔性版印刷原理和特点 .....	186	7.1.2 柔性版印刷所用油墨 种类 .....	187
7.1.2 柔性版印刷所用油墨 种类 .....	187	7.2 水性柔版油墨配方设计原理 .....	187
7.2 水性柔版油墨配方设计原理 .....	187	7.2.1 水性柔性版油墨概念 .....	187
7.2.1 水性柔性版油墨概念 .....	187	7.2.2 水性柔性版油墨配方的技术 依据 .....	187
7.2.2 水性柔性版油墨配方的技术 依据 .....	187	7.2.3 影响水基柔性版油墨配方设 计的诸多因素 .....	189
7.2.3 影响水基柔性版油墨配方设 计的诸多因素 .....	189	7.3 原材料的选择和制备原理 .....	192
7.3 原材料的选择和制备原理 .....	192	7.3.1 水性连接料 .....	193
7.3.1 水性连接料 .....	193		

7.3.2	水性柔版油墨中颜料及填充料选用的一般要求	200	油墨	209	
7.3.3	水性柔版油墨中助剂的选择	201	7.4.7	食品包装水性油墨	210
7.4	常见水性柔版油墨的类型、配方及其使用	203	7.4.8	水性金银墨	211
7.4.1	纸用水性柔性版油墨	203	7.4.9	透明、荧光水性油墨	211
7.4.2	瓦楞纸箱水性油墨	204	7.5	柔版水性油墨印刷故障及解决方法	211
7.4.3	YI-601型水基柔性版瓦楞纸油墨工艺规程	205	7.5.1	柔版水墨在印前容易产生的异常现象及解决方法	211
7.4.4	普通水性柔版油墨	208	7.5.2	印刷过程中产生的故障及解决方法	212
7.4.5	金银卡纸水性油墨	209	7.5.3	印后发生的异常现象及解决方法	214
7.4.6	塑料薄膜用水性柔版				
<b>第8章</b>	<b>水性凹版油墨</b>	218			
8.1	凹版印刷原理	218		性能	233
8.2	水性凹版油墨特点	218	8.6.5	塑料印刷用水性油墨使用	234
8.3	水性凹版油墨配方设计原则	218	8.6.6	水性凹版铝箔油墨	236
8.4	水性凹版油墨的原材料选择	219	8.7	凹版水墨经常出现的印刷故障及排除方法	237
8.4.1	原料选择原则	219	8.7.1	阶调再现性出现的故障	237
8.4.2	水基凹版油墨的配方设计	222	8.7.2	灰雾及糊版出现的故障	237
8.5	水基凹印油墨配方举例	223	8.7.3	和纸张质量有关的故障	238
8.6	常见水性凹版油墨制造	227	8.7.4	干燥速率慢的故障	238
8.6.1	水性塑料薄膜凹版油墨的配方设计	227	8.7.5	包装纸及纸板用水性油墨的问题	238
8.6.2	原料选择	232	8.7.6	水性油墨pH值变化导致的故障	239
8.6.3	水性凹版油墨生产工艺	233			
8.6.4	塑料印刷用水性油墨				
<b>第9章</b>	<b>水性网印油墨</b>	240			
9.1	丝网印刷原理	240	9.5.1	水性油墨四色网点印刷实例	245
9.2	水性网印油墨的组成和特点	240	9.5.2	织物水性油墨印刷	247
9.3	水性网印油墨的优缺点	240	9.5.3	水性陶瓷网印油墨印刷	247
9.4	水性丝网油墨的设计原则与配方	242	9.6	水性UV油墨	250
9.4.1	水性丝网油墨的设计原则	242	9.6.1	研发水性UV油墨的意义	250
9.4.2	水性网印油墨原材料的选择	242	9.6.2	国内外研发水性UV油墨实例	250
9.4.3	水性丝网油墨配方	244	9.6.3	水性UV油墨配方与制法	251
9.5	水性丝网油墨的应用	245			
<b>第10章</b>	<b>特种印刷水性油墨</b>	252			
10.1	数字印刷用水性油墨	252	10.1.1	水性染料喷墨油墨	253



10.1.2 水性颜料墨水的配制	255	10.7.1 水性荧光防伪油墨	269
10.2 水基型热升华转印墨水	258	10.7.2 热敏防伪油墨	270
10.3 水性UV喷墨油墨	258	10.8 水性光油	271
10.4 织物水性喷墨油墨	259	10.8.1 概述	271
10.4.1 应用特点和性能指标	259	10.8.2 影响水性光油耐磨性的因素	273
10.4.2 墨水种类及特点	261	10.8.3 影响水性光油抗水性因素	275
10.4.3 染料墨水	262	10.8.4 水性光油的流变学分析	277
10.4.4 颜料墨水	264	10.8.5 光油的附着、干燥理论	277
10.5 水性陶瓷喷墨油墨	265	10.8.6 光油配方及制作过程	278
10.6 墙纸印刷用水性油墨	267		
10.6.1 水性油墨在卫星式凸版胶印PVC墙纸机中的应用	267		
10.6.2 印刷问题及解决方法	268		
10.7 防伪印刷用水性油墨	269		
<b>第11章 水性油墨环保问题</b>	281		
11.1 水性油墨原料的环保问题	282	问题	285
11.1.1 水性油墨溶剂的环保问题	282	11.3 水性油墨废水处理办法	285
11.1.2 水性树脂的环保问题	283	11.3.1 水性油墨废水特点	285
11.1.3 颜料的环保问题	284	11.3.2 物理法	287
11.1.4 助剂的环保问题	284	11.3.3 化学方法	288
11.2 水性油墨生产工艺的环保		11.3.4 生物方法	292
		11.4 组合方法	293
<b>第12章 水性油墨分析和检测方法</b>	296		
12.1 水性油墨颜色检验方法(参考GB/T 13217.1—2009)	296	(GB/T 13217.5—2008)	303
12.2 水性油墨着色力检验方法(参考GB/T 13217.6—2008)	297	12.8 水性油墨光泽检验方法(GB/T 13217.2—2009)	303
12.3 水性油墨细度检验方法(GB/T 13217.3—2008)	298	12.9 水性油墨附着牢度检验方法(GB/T 13217.7—2009)	304
12.4 水性油墨黏度检验方法(GB/T 13217.4—2008)	299	12.10 水性油墨表面张力检验方法	305
12.5 水性油墨耐乙醇、耐碱、耐酸、耐水检验方法甲(浸泡法)	300	12.11 水性油墨水含量的测定方法	305
12.6 水性油墨耐乙醇、耐碱、耐酸、耐水检验方法乙(滤纸渗透法)	301	12.12 水性油墨中氮及其化合物的测定——蒸馏后滴定法	307
		12.13 水性油墨中有害金属的检测方法	308
12.7 水性油墨干性检验方法			
<b>参考文献</b>	310		

# 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，也在对我们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、北美等发达国家在 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而制定洛杉矶 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）。这种“烟雾”发生的条件很可能产生像在洛杉矶这样的气候、环境、工业的和交通密集而可能产生较差的环境。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，又是致癌物质。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 VOCs 为食的微生物或细菌处理体系；另一种方法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 VOCs 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这一发展要求。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。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

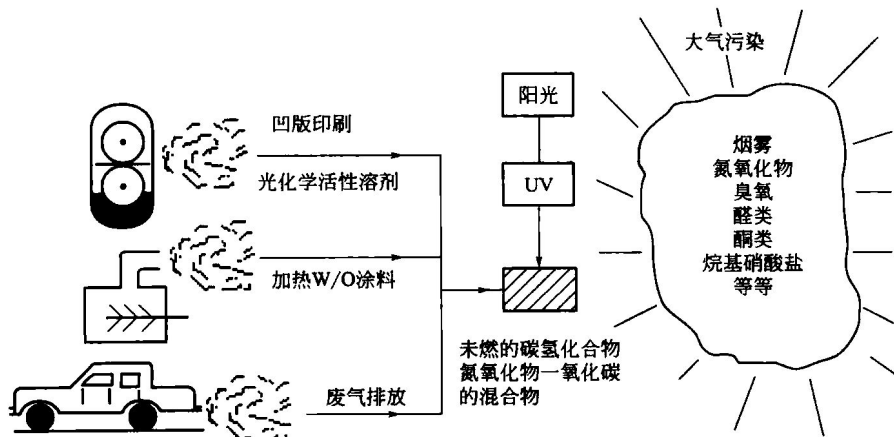


图 1-1 大气污染的几种影响因素

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、印刷机的设计、干燥和印刷装备的制造等各方面的相关协作，水性油墨的应用已越来越广泛。

## 1.1 水性油墨发展历程

水性油墨简称为水墨，是以水为溶剂制成的油墨，理论上应该是配方中的溶剂100%是水才能定义为水性油墨。到目前为止，各国对水性油墨的定义并不统一，基本标准是溶剂中的70%为水，就可以称为水性油墨。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。图1-2给出了不同类型油墨的发展历程，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。

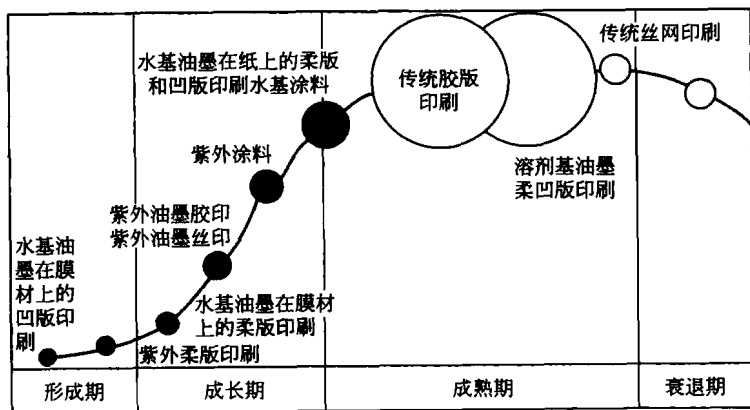


图 1-2 印刷油墨的发展历程

## 1.2 国内外水性油墨的发展现状

### 1.2.1 国外现状

水性连接料用树脂的设计和开发是水性油墨发展的关键技术。早在20世纪60年代，由于环保的要求和石油原材料的紧张，一些发达国家逐渐限制使用石油产品制造印刷油墨。于是，人们开始着手研究非有机溶剂型油墨，使得水墨研究取得了较大的进展。最初的水墨主要使用糊精、虫胶、酪素、木质酸钠等天然树脂作为连接料，制备的水性油墨主要用于低档产品的印刷，存在光泽度差、耐水性不佳、附着力差、易起泡、存放稳定性差等缺点。

到了20世纪70年代,由于石油危机,导致油墨用原材料再度紧张,同时各发达国家立法控制大气质量,限制有机挥发物排放量,对食品、饮料、药品的包装印刷品中重金属含量、残留溶剂等进行限制。此后各国研发人员继续深入研究,制备出了以溶液型苯乙烯-丙烯酸共聚树脂为连接料的第二代水性油墨,该产品弥补了第一代水性油墨耐水性和存放稳定性差的不足,但是在光泽度和印刷适性方面与溶剂型油墨仍有差距。为此,油墨研发人员在第二代水性油墨的基础上,引进丙烯酸类单体与苯乙烯聚合,研制出一种具有核壳结构和网状结构的聚合物乳液树脂。该系列树脂大大改善了油墨的光泽度和干燥性,促进了水性油墨的发展,使水性油墨不断拓宽与溶剂型油墨的竞争领域,从而进入了一个新的发展时期。

水性油墨的发展,对印刷业的许多领域产生了重大影响,目前水性油墨主要的应用在以食品、药品包装印刷为主的柔性版印刷和凹版印刷。英国在2003年6月立法,禁止用溶剂型油墨印刷包装食品用薄膜;在美国,95%的柔版印刷品和80%的凹版印刷品采用了水性油墨;在日本,70%的柔性版印刷用于瓦楞纸箱行业,其中已有95%业务使用水性油墨。

### 1.2.2 国内现状

我国近代水性油墨的发展首先是从网印用水性油墨开始的,是利用一些水溶性淀粉、骨胶之类的天然高分子物质作为连接料,与颜料研磨得到水性油墨,人们习惯称之为皮浆,用之进行丝网印刷。到了20世纪70年代末期,一些大型国有包装企业,如天津油墨厂对水基凹印纸张油墨进行了研制,利用松香-马来酸酐改性树脂制备的连接料开发出第二代水性油墨产品,但该类油墨只能印制低档产品。第三代水性油墨是由国外直接引进的。第四代水性油墨产品是使用自主开发的丙烯酸树脂或进口丙烯酸树脂制备而成。目前我国的水性油墨制备技术与之前相比已成熟了许多,研发出适合高速、层次版印刷水性油墨,满足高档纸箱印刷的要求。第四代水性油墨产品成本低,质量也不逊色于进口产品。

随着国外柔性版印刷技术的不断进步并日趋完善,近年来国内的印刷包装界和新闻界对柔性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。根据连接料构成的不同,我国目前生产的水性油墨主要有以下三类。

第一类是以顺酐改性松香树脂液为连接料,此类水墨适合大实地印刷,缺点是墨层的耐水性差,干燥速度慢,从而导致印刷速度降低,优点是经济实惠。

第二类是以顺酐改性松香树脂液和丙烯酸乳液为连接料,此类水性油墨干燥速度比第一类显著加快,能进行精度要求不高的网点印刷。

第三类水墨完全采用丙烯酸类树脂作连接料,适合精细网点、高精度的印刷,墨膜耐水性好、光泽度高、能满足客户各种印刷要求,利润空间相对较高。

从欧美发达国家水性油墨发展历程看,国家环保政策和标准对水性油墨的发展起到了推波助澜的作用。为了和世界水性油墨技术和市场接轨,规范国内水性油墨市场,我国已开始进行水性油墨的质量标准和环保标准的制定工作。

水性油墨产品及应用属环保范畴,2007年前,我国水性油墨产品一直没有国家和行业标准,水性油墨生产企业多是通过实施ISO 9000质量管理体系和ISO

14000 环境管理体系对生产过程和产品质量进行监管。2007 年 5 月《QB/T 2825—2006 柔性版水性油墨》正式实施,对柔性版水性油墨质量提出了具体要求;同年国家环境保护部发布《HJ/T 371—2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨》;2008 年 2 月 1 日,我国第一个与国际接轨的环保油墨产品标准《HJ/T 371—2007 环境标志产品技术要求 凹印油墨和柔印油墨》正式实施,对油墨产品中各种有害物质及 VOC 等都做了严格的界定,水性油墨有了第三方认证的环境标志产品标准。国家标准管理化委员会于 2011 年 9 月 11 日开始实施了有关水性油墨的“水性烟包凹印油墨”和“水性薄膜凹印复合油墨”等标准,另外,全国颜色标委会正在制定有关“水基油墨颜色的表示方法”的标准,目前正处在征求意见阶段。这些标准的制定和实施将使我国水性油墨产品的质量得到规范并进一步和世界接轨。

近年来,“绿色印刷”已得到政府和社会的高度重视,在软包装印刷方面,水性油墨用量已达到 35%,排在其他印刷油墨之首,烟包、酒包、药包、化妆品包装及儿童玩具包装都已经或准备采用水性油墨柔性版印刷,且比重将逐步增大。因此大力研发、生产高档次的适合纸包装柔印的水性油墨已是当务之急,有十分广阔的市场前景。因国内水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,研制高质量的水基柔版油墨具有重要的应用价值。

## 1.3 水性油墨概述

### 1.3.1 水性油墨的环保优势及应用

水性油墨(简称水墨),是以水为主要溶剂,由水性高分子化合物形成的水基连接料与颜料、表面活性剂及相关助剂经复配研磨加工而成的一种印刷油墨。

水性油墨以水为主要溶剂,几乎无挥发性有机气体(VOC)排放,对大气无污染;水是最便宜的溶剂,故水性油墨的制造成本低于任何种类印刷油墨,具有成本低廉的优势;水性油墨印刷能够减少甚至杜绝印刷品中的有机残留物,保证了使用者的卫生安全;水性油墨的制造过程环境安全,保障操作人员的身体健康,水性油墨可减少资源消耗(如石油),降低环保成本。

水性油墨目前最主要的应用领域是包装装潢印刷,其中食品包装、烟酒包装、儿童玩具包装等占有相当大的比重;印刷方式以柔性版印刷与凹版印刷为主。以美国为例,95%的柔性版印刷品和 80%的凹版印刷品采用水性油墨。我国印刷业“十二五”规划中已明确将水性油墨及相关材料列为发展重点和要解决的重大课题<sup>[2]</sup>。且随着人们环境保护意识的提高,对“绿色”印刷材料的需求将越来越高涨。

### 1.3.2 水性油墨的组成

水性油墨由树脂(水溶性树脂、胶态分散体、乳液聚合物)、水、胺类(主要为氨水)、颜料(有机颜料、无机颜料)及助剂组成。树脂、水与胺类共同构成了

油墨的骨架——连接料。也有人把组成水型油墨的组分按主剂和助剂进行分类。主剂包括连接料和色料，而连接料根据溶解性能不同又可以分为水溶性连接料、碱溶性连接料和水分散连接料，如图 1-3 所示。

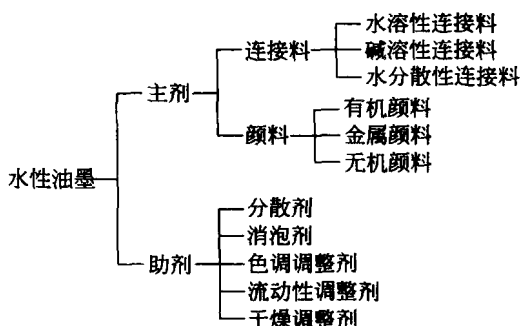


图 1-3 水性油墨的组成

树脂是连接料的主要成分，也是水性油墨的最重要成分。目前水性油墨用树脂主要是胶态分散体和乳液聚合物。胶态分散体的主要作用是帮助颜料分散，而乳液聚合物主要用于增加水性油墨的干燥性。胶态分散体有碱可溶型、酸可溶型及非离子型三种树脂。碱可溶型树脂用于制造水性油墨效果最好，特别是碱可溶的丙烯酸树脂以其多样性和良好的理化性能，已成为水性油墨连接料的最佳首选。而乳液聚合物可赋予墨膜较高强度，但在转移性、版上稳定性、流动性、光泽度等方面略差于水溶性树脂及胶态分散体，因此有必要与其他树脂并用以弥补这些缺陷。

原则上讲，水性油墨以水作溶剂，但在实际生产过程中，都要加入少量的醇类，以利于树脂溶解，给予墨性，所以醇也叫助溶剂。在颜料分散过程中醇的加入有利于提高颜料的分散性能，并有加速润湿、抑制起泡等作用；醇的加入还可以调节连接料黏度及干燥速度等印刷适性。

用于水性油墨的颜料有其特殊要求，除具有颜料共性以外，还必须能在强极性体系中很好地被湿润，分散且贮存稳定，在碱性体系中不会产生某些反应，而引起性质上发生变化。

水性油墨所用助剂主要有消泡剂、防腐剂、抗磨剂、分散剂、慢干剂和 pH 值稳定剂等。消泡剂是水性油墨制造中必加的一种助剂。在水性油墨制造及印刷过程中，当水性油墨黏度过高、pH 值偏低、印刷速度较快和印刷技术人员加水过多时，都容易产生气泡。科学使用分散剂、防腐剂、流平剂、增滑剂和交联剂等助剂可改善水性油墨的弱点，提高水性油墨的性能。

### 1.3.3 水性油墨生产工艺流程

水性油墨的生产工艺主要有以下 8 个步骤。

连接料制备→过滤水性成品配料→混合预分散→砂磨→检验→调质→检验→包装。

### 1.3.4 影响水性油墨墨性的主要因素

评估水性油墨的性能主要依据水性油墨的印刷适性，影响水性油墨印刷适性的

决定因素是油墨细度、黏度和酸度（即 pH 值）。细度是油墨中颜料颗粒的大小及其在连接料中的分散程度。细度影响着油墨的着色力、色相及油墨的流变性。黏度是油墨的稠性，是表现水性油墨流动性的一种指标。黏度过大会造成油墨的流动性差、干燥慢；黏度适当则其流动性好、干燥快、墨层薄、用墨少。且黏度受 pH 值的制约。油墨酸度一方面决定了水性油墨连接料的溶解性，另一方面影响水性油墨的黏度。水性油墨的 pH 值在 8.2~9.0 的使用性能最佳。而对油墨细度、黏度和酸度起主要作用的是油墨的连接料组分、颜料和助剂。

连接料是颜料的载体，其组分和性能对颜料的润湿、分散、流平有明显影响，并决定着油墨的黏度、光泽度、附着力、干燥性及印刷适性；连接料的黏度与连接料的 pH 值、所用树脂结构和分子量及固含量大小有关。目前水性油墨连接料通常使用水溶性丙烯酸树脂。它所具有的光泽度、耐候性、耐热性、耐水性、耐化学腐蚀性等性能均优于其他树脂。为了达到某种目的，也可几种连接料并混使用，但要兼顾其对油墨其他性能的影响。

颜料赋予油墨颜色特征，以满足印刷对颜色的要求。水性油墨用有机或无机颜料都要经过表面处理，水性油墨用颜料颗粒度要求在 10~25 $\mu\text{m}$ ，其次，颜料必须耐碱性（pH 值在 8.0~9.5）。为提高颜料在水性连接料中的稳定性，一般要采用添加表面活性剂来增加树脂和水的亲和力及颜料与水溶性连接料的亲和力。

助剂用于调整油墨适性，但用量不当将影响油墨的性能。如适量的润湿分散剂可降低水性油墨细度和黏度，提高水性油墨的干燥性；助溶剂能够降低水性体系的表面张力进而降低水性油墨的黏度；氨化试剂种类和用量对水性油墨体系黏度的变化及稳定性起重要的作用，同时影响水性油墨 pH 值变化。以氨水作氨化剂时，由于其挥发性大，水性油墨干燥快，但容易导致印刷过程中水性油墨 pH 值的降低，进而导致黏度的增大；若使用有机胺作氨化试剂，由于其比氨气挥发慢，pH 值变化比较小，黏度较稳定，但存在干燥速度慢，成膜后耐水性差的问题。

## 1.4 水性油墨与传统溶剂油墨的差异

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溶性。对于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油墨相媲美的水性油墨。但是由于水和有机溶剂性质不同，因此二种油墨存在以下差异。

### 1.4.1 制造过程差异

水性油墨与传统溶剂基油墨的组成和制造过程如图 1-4 所示，二者的制造过程没有明显差别。在传统有机溶剂基油墨中，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，其作用也是分散树脂和颜料，但是要借助助溶剂胺才能完成这个过程。

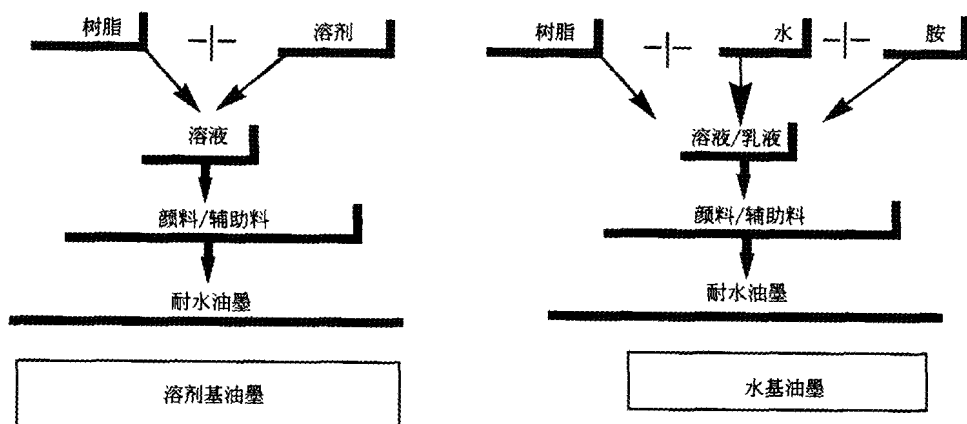


图 1-4 水性油墨与溶剂油墨的区别

### 1.4.2 水的特性

与有机溶剂相比，水有明显不同的性质。

(1) 水在  $0^{\circ}\text{C}$  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  $100^{\circ}\text{C}$ ，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。

水与有机溶剂的性能比较见表 1-1。

由于水与有机溶剂的差别，导致水性油墨与有机溶剂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，还要提供印刷停机后再起印刷时不出现故障。使用有机溶剂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对耐水没有损失，这就需要进行大量实验以得到一个较好配方。

### 1.4.3 印刷适性的差异

水性油墨在印刷适性上不如溶剂型油墨。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。



表 1-1 水与有机溶剂的性能比较

性 能	水	有机溶剂(二甲苯)
沸点/℃	100.0	144.0
凝固点/℃	0.0	-25.0
溶解度参数/(J/cm <sup>2</sup> )		
$\delta_D$	12.6	17.8
$\delta_P$	32.1	1.0
$\delta_H$	35.1	3.1
综合	49.3	18.0
氢键指数	39.0	4.5
偶极矩 $D_b$	1.8	0.4
表面张力/(mN/m)	73.0	30.0
黏度/mPa·s	1.0	0.8
相对挥发性(二乙醚=1)	80.0	14.0
25℃的蒸气压/hPa	23.8	7
比热容/[J/(g·℃)]	4.2	1.7
挥发热/(J/g)	2300	39.0
介电常数	78.0	2.4
热导率/[kW/(m·℃)]	5.8	1.6
相对密度 $d_4^{20}$	1.0	0.9
折射率 $n_D^{20}$	1.3	1.5
闪点/℃	—	23

有人研究了增加挥发性溶剂(VOC)能提高溶剂型油墨的适性。通过用水性油墨、溶剂型油墨在六种承印物——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的印刷,并进行了以下测试:黏附性、印版测试、萨瑟兰摩擦、冷水浸泡、冰皱和湿摩擦。

开始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,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3种不同方法:

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

对这5种指定的材料用给定的模式进行印刷。

对溶剂型油墨的印刷测试和对水性油墨的3种不同稀释方式的测试。结果列在图1-5~图1-10中。测试结果的等级表示为:0为差;5为一般;10为优秀。对这