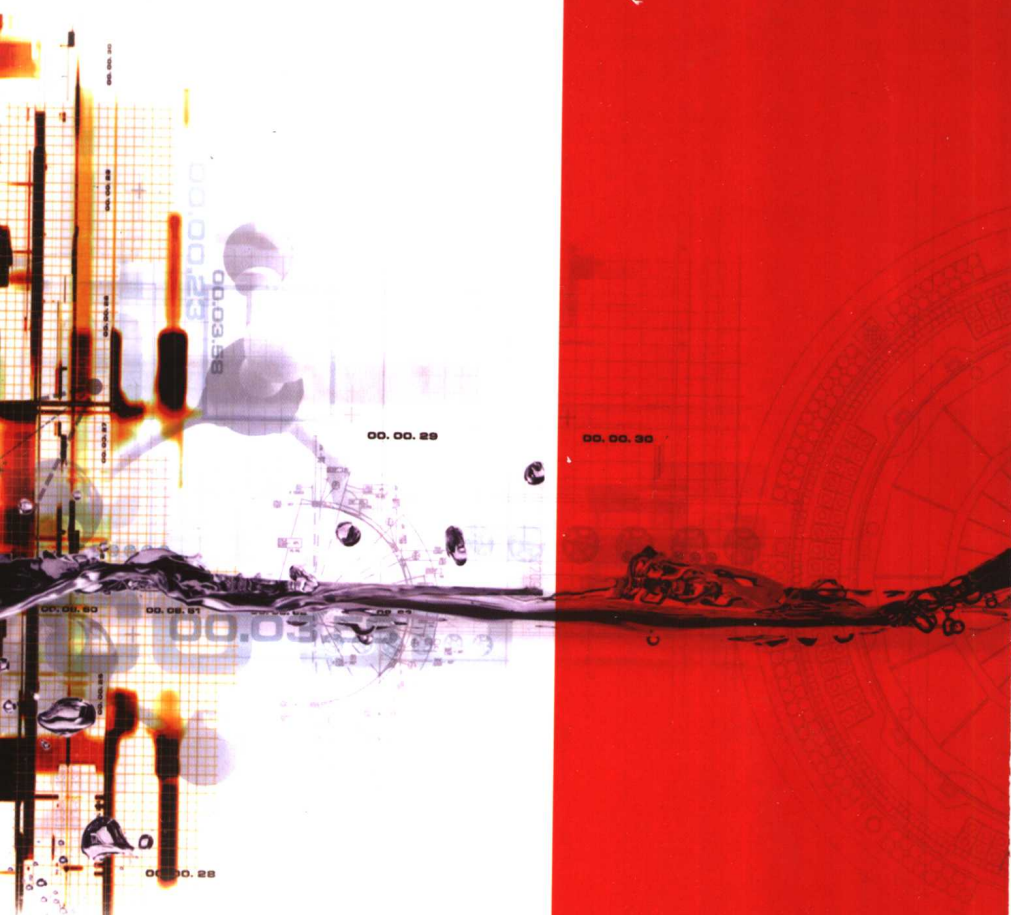


周震 凌云星 赵诗华 编著

油墨研发新技术



化学工业出版社

油墨研发新技术

周 震 凌云星 赵诗华 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

油墨研发新技术/周震, 凌云星, 赵诗华编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 11
ISBN 7-5025-7912-5

I. 油… II. ①周…②凌…③赵… III. 油墨-研究
IV. TQ638

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 138859 号

油墨研发新技术

周 震 凌云星 赵诗华 编著

责任编辑: 王蔚霞

文字编辑: 孙凤英

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 虹

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<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 850mm×1168mm 1/32 印张 8 $\frac{1}{4}$ 字数 223 千字

2006 年 2 月第 1 版 2006 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7912-5

定 价: 29.00 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

本书是关于胶印油墨、柔印油墨和凹印油墨配方，生产工艺及其应用新技术的专著，主要介绍以上这些油墨生产的原材料、配方设计原则、生产工艺、实用配方；本书的特点是在书中大量介绍了当今国际上油墨研究和开发的新专利，这些最新技术很大一部分是油墨生产的配方和新生产工艺，这些新专利反映了当今国际上油墨生产发展的趋势；希望通过本书能够使读者清楚了解当今国际上油墨生产的发展方向，给国内的厂家以启迪和帮助，开拓思路，深入研究，提高油墨的生产水平和生产档次。限于篇幅，本书没有详细谈及关于油墨的基础知识，对这方面有要求的读者可以参见由本书作者编写的《印刷油墨的配方设计与生产工艺》一书（化学工业出版社出版）。

本书的胶印油墨部分主要由凌云星先生执笔，赵诗华（中国矿业大学北京分部）先生做了国际专利的翻译工作，其余部分由周震编写，并且整理成稿。感谢北京印刷学院马涛、朱晓峰等领导对本书编写工作的支持，感谢同事许亚芬、蔡惠平、陈黎敏、刘尊忠、贾静茹、杨丽珍、曹跃祖、李福芸、孟赵玲、杨莉军、齐晓堃、宋月红、刘瑜在本书写作过程中的支持和帮助。

本书涉及多门学科、专业和工业技术，由于编著者水平有限，难免有不当之处，敬请广大读者批评指正。

编著者

2006年1月

目 录

第一章 油墨研发新技术	1
第一节 传统印刷油墨的环境污染问题	1
第二节 印刷油墨的研发趋势和新技术	6
第三节 油墨的主要成分	7
一、油类	7
二、有机溶剂	8
三、树脂类	8
四、辅助材料	10
五、油墨助剂	10
六、油墨生产对颜料的要求	12
第二章 水基墨的主要成分、种类和性质	14
第一节 水基墨的主要成分	14
一、连结料	14
二、水墨干燥机理	20
三、水墨用助剂	21
第二节 水稀释型连结料的黏度反常性质	31
一、水稀释型连结料黏度的反常性质	31
二、水稀释型连结料黏度与各成分的关系	32
第三节 水墨的生产工艺	37
一、水墨生产的溶解、分散设备	38
二、原料对生产工艺的影响	38
第三章 UV 固化油墨连结料的种类、成分	40
第一节 UV 固化油墨特点	40
一、UV 固化油墨概况	40

二、UV 固化油墨的固化机理	42
第二节 UV 固化油墨的原材料	43
一、光引发剂和光敏剂	43
二、预聚物树脂	47
三、单体	50
第三节 UV 固化油墨助剂和色料	53
一、偶联剂	53
二、流平剂	54
三、储存稳定性和阻聚剂	55
四、颜料对 UV 油墨印刷适性的影响	56
第四节 UV 固化油墨的研发	57
一、研发 UV 固化油墨的设备	57
二、各组分对 UV 固化油墨的影响	59
三、光固化过程部分相关因素	61
四、UV 油墨固化前外观性能和状态	62
五、固化后墨膜的性能	65
第四章 胶印油墨及其研发新技术	71
第一节 印刷工艺过程	71
第二节 胶印油墨的主要成分	75
一、连结料的主要成分	76
二、颜料	92
三、辅助剂及其他添加剂	109
第三节 胶印油墨连结料的性质和种类	114
一、胶印油墨连结料的性质	114
二、胶印油墨连结料的种类	115
第四节 胶印油墨配方的一般原则	122
一、设计胶印油墨配方的一般原则	122
二、原材料对胶印油墨质量的影响	133
第五节 单张纸胶版印刷油墨	133

一、油型油墨·····	133
二、树脂型油墨·····	133
三、单张纸胶印油墨配方·····	134
第六节 其他胶印油墨·····	139
一、胶印金属油墨·····	139
二、无水胶印油墨·····	142
第七节 胶印油墨研发新技术和专利·····	144
一、新型胶印油墨配方专利和连结料树脂的研发 生产专利·····	144
二、胶印油墨的色料和助剂新专利·····	152
第八节 胶印中的 UV 固化油墨·····	157
一、UV 油墨在胶印中的应用·····	157
二、UV 固化胶印油墨的原材料选择·····	158
三、UV 固化胶印油墨的配方专利·····	161
第五章 柔性版印刷油墨及其研发新技术 ·····	163
第一节 柔性版印刷过程的特点·····	163
一、柔性版印刷过程的特点·····	163
二、柔性版印刷油墨·····	168
第二节 溶剂型柔印印刷油墨新专利及新技术·····	171
一、溶剂的选择·····	171
二、树脂的选择·····	172
三、色料的选择·····	174
四、溶剂型柔性版印刷油墨配方举例·····	175
五、溶剂型印刷油墨的新专利和研发技术·····	177
第三节 柔印印刷水墨的印刷适性·····	180
一、概况·····	180
二、柔性版印刷水墨的印刷适性·····	182
三、柔性版印刷水墨的干燥原理·····	185
四、水墨的控制指标·····	186

五、水墨油墨的使用要点·····	190
六、柔性版印刷水墨的类型及正确使用·····	191
七、柔性版印刷水墨的原材料·····	192
八、常见柔性版印刷水墨的类型及柔性版印刷 水墨助剂·····	193
九、柔性版印刷水墨及助剂的正确使用·····	194
十、柔性版水墨的颜色稳定问题·····	197
第四节 水基型柔性版印刷油墨的新研发技术和专利·····	200
一、可降解的柔性版印刷水墨·····	200
二、采用水解明胶为连结料的柔性版印刷水墨·····	201
三、低 VOC 排量的柔性版印刷水墨·····	203
四、加入干燥剂的柔性版印刷水墨·····	203
五、一种能够被动发光的柔性版印刷水墨·····	204
六、一种储藏稳定性非常好的柔性版水墨·····	205
七、一种新型的水基柔性版印刷水墨·····	205
八、一种快干的水基柔性版、凹版印刷水墨·····	207
九、低 VOC 排放的新型水基柔性版印刷水墨·····	207
十、若干柔性版印刷水墨的新专利·····	208
第五节 UV 固化柔性版印刷油墨·····	208
一、UV 固化柔性版印刷油墨使用中可能遇到的问题·····	208
二、水基型 UV 固化柔性版纸张印刷油墨·····	211
三、有关 UV 固化柔性版油墨的专利·····	215
第六章 凹版印刷油墨及其研发新技术 ·····	217
第一节 凹版印刷过程的特点·····	217
一、凹版印刷过程的特点·····	217
二、凹版油墨概况·····	219
第二节 溶剂型凹版印刷油墨·····	232
一、溶剂型凹版印刷油墨概况·····	232
二、耐蒸煮复合包装油墨·····	235

三、凹印用的塑料薄膜种类和印刷性质·····	237
四、国内已经生产的水基塑料凹版油墨·····	238
五、塑料凹印油墨配方·····	239
六、其他凹版印刷油墨配方·····	241
七、凹版油墨生产工艺·····	245
第三节 溶剂型凹印油墨新配方及技术·····	245
第四节 凹版印刷水墨的生产及新技术·····	251
一、凹版印刷水墨的原材料选择·····	251
二、凹版印刷水墨的 pH 值和表面张力·····	254
三、凹版印刷水墨的生产·····	255
四、水基塑料薄膜凹版印刷油墨·····	256
五、水性凹版铝箔油墨·····	257
六、水基凹印墨配方举例·····	258
七、水基上光油配方·····	258
第五节 凹版印刷水墨的若干新专利·····	258
一、一种用于纸张和塑料表面印刷的凹版水墨·····	258
二、一种新型凹版印刷水墨·····	259
三、若干水墨的新配方·····	260
四、一种加入羟乙基乙烯尿素的凹版印刷水墨·····	260
五、一种含有硅树脂改性的水性丙烯酸乳状液作为连 结料的凹版印刷水墨·····	261
参考文献 ·····	265

第 一 章

油墨研发新技术

第一节 传统印刷油墨的环境污染问题

印刷工业是近 20 年来国际上技术进步最快的产业之一，目前已经进入了数字印刷的时代。据介绍，人类从产生语言进行交流，到产生印刷术经历了约 10 万年，从印刷术的发明到铅印的普遍使用经历了 450 年，从铅印到彩色桌面系统经历了大约 30 年，从彩色桌面系统到多媒体电子出版物（无纸印刷）经历了 3 年，从多媒体到因特网只用了 8 个月。当前国际上印刷业的发展趋势是：高档彩色印刷品迅速增长，计算机、电子等高新技术在印刷工艺中广泛应用，对于印刷耗材的环保要求与日俱增。

我国目前印刷工业的现状还是比较落后，在国内传统胶印仍占主导地位，柔性版印刷、凹版印刷和丝网印刷发展很快，印后装订联动自动化、彩色桌面出版系统已普及应用，图文处理系统的开放式及数字化已成为印前系统的基本特征，直接制版技术和数字印刷已成为印刷出版工业的发展方向，与印刷工业相关的环保法规不断完善；但是无论从印刷设备的研发、生产，印刷车间的环境污染问题，印刷耗材特别是用量最大的印刷油墨的环保问题尚与国际差距甚大，这一切皆给我国印刷工业的发展带来了巨大的挑战和机遇，对于印刷耗材行业而言，研制生产各种新型符合环境保护要求的印刷耗材，特别是印刷油墨是一个巨大的机遇；对原有的配方、生产

工艺、原材料、干燥方式进行改造，均提到议事日程上。

本书将对国际上印刷油墨的研发情况做一些介绍，将当前国际上油墨研发的动向、趋势、新技术和最新专利介绍给读者。通过对这些新专利的学习和研究，读者能够从中得到启发，获得灵感，开拓思路，从中受益。有些与印刷油墨配方研制和生产相关的基础问题可以参见作者编写的《印刷油墨的配方设计和生产工艺》一书。

下面比较一下国内外印刷行业对环境造成的影响问题。目前在我国柔性版印刷、凹版印刷等印刷过程中大量使用的油墨基本上是溶剂型油墨，这些溶剂型油墨的有机挥发物没有处理，直接排入车间空气中，对生产工人的健康造成极大的危害。这是因为这些溶剂型油墨含有 50%~60% 的有机挥发性组分，在生产过程中还需要加上调油墨黏度所需的稀释剂，那么在印品干燥时，油墨所散发出来的挥发性组分的总含量可以高达 70%~80%。

这些有机溶剂所挥发的的气体，通过呼吸进入工人的体内，对人体的肝脏和神经系统造成损害，对环境造成很大的危害。根据作者最新做的一项研究表明，在这类印刷厂车间空气中的苯类化合物严重超标，见表 1-1。

表 1-1 2003~2004 年所调查的印刷车间空气中苯类化合物监测结果

监测项目	监测厂家数	监测测量平均值/(mg/m ³)
苯	16	22.13
甲苯	16	420.33
二甲苯	16	105.62

按照国标要求，工业生产车间中苯的最高允许浓度为 10mg/m³、甲苯为 100mg/m³、二甲苯为 100mg/m³，这些印刷厂苯的平均浓度超过国家标准 2.2 倍，甲苯超过国家标准 4.2 倍，二甲苯平均浓度也超过国家标准。从医学角度来说，这会减弱机体中抗氧化酶的活性，使得整个酶保护系统全线崩溃，导致不可逆性的细胞损伤，造成肝脏和神经系统的损害，对印刷工人的健康带来极大的不可以逆转的伤害，这种例子在印刷行业已经持续了很多年了。

在胶印车间，胶印过程中的酒精润湿液无时无刻不向车间的空气中排放醇类有机挥发物，在暂时停机、换色时需要对手辊和橡皮布进行清洗保养，这个过程更是大量采用了易燃、易爆的汽油（从厂家角度来看，使用汽油作为清洗剂，既方便随手可得，清洗效果好，干燥速度快；最重要的是价格便宜，大大降低了生产成本）。但是在看到采用汽油作为清洗剂好处的同时，人们常常忘记了这么使用汽油，会给车间带来安全隐患，当汽油浓度超过一定标准时，会引起车间爆炸和火灾，从而使印刷厂在顷刻之间化为乌有；另一方面，在使用含铅汽油时，空气中弥漫的汽油蒸气会导致印刷工人的慢性铅中毒，这一点更被人们忽视。

长期以来，在各种印刷过程中的“飞墨”现象困扰了整个印刷过程。飞墨现象是因为印刷机在高速转动时，墨辊间的墨膜被分裂、拉长，产生断片，在油墨的表面张力作用下，这些断片收缩，形成众多球状的细小墨滴散落在空气中，即所谓的飞墨现象。飞墨问题既是高速印刷过程中危害性极大的一类常见印刷故障，也是一类造成严重环境污染的问题。

飞墨现象给印刷过程带来的较大危害性有以下几方面。

① 对环境造成污染。油墨飞散到空气中、机器设备上、墙面上等，轻者会影响到环境的整洁、美观，重者甚至还会引起爆燃，引发安全事故。

② 对产品质量造成不良影响。油墨飞散到印品上，会使印品表面产生一定程度的脏污，使印品的清晰度等受到影响，严重时会导致印品作废。

③ 对人的身体健康造成长时间的损害。由于目前的油墨中普遍采用有机颜料、有机溶剂及添加剂，在原材料中有不少含有重金属成分。这些有害物质会通过飞墨吸附在工人的皮肤表面，吸入呼吸道，势必对操作人员的健康造成不良影响。

从医学角度看：非有机性重金属中毒，在印刷业出现的多是慢性中毒，受害者会觉得渐渐身体乏力、易倦、食欲不振、眼痛、贫

血、牙出现铅线、牙龈出血等症状。

仅仅从上面所举的几个例子就可以知道，在印刷行业中有害气体的排放、有害液体和固体的使用及其废弃物的排放，均会对印刷工人的健康和人类的生存环境构成严重的威胁。这种环境问题不仅涉及到人类文明的前途，也涉及到企业的生存与发展。因此必须考虑印刷业的环境保护问题，拟订切实可行的有力措施。

在国外为限制污染，一些国家制定了“劳动卫生法”、“有机溶剂排放法”等一系列法规。这些法律、法规决定了印刷生产工艺和油墨的研究与发展方向。

在欧洲例如德国，早在1982年就颁布了“化学制品法”，其内容包含了三项规定。这些规定强制性地要求企业对工人的一般健康的保护和环境的保护。

在这些环保法律的压力下，国外的印刷行业的研究部门和厂家不得不研究开发无溶剂的油墨即无挥发性或者少挥发性的油墨。

欧美国家于20世纪90年代前后通过了更为严格的与环保有关的挥发性有机溶剂（VOC）法律。VOC法律要求印刷厂和油墨生产厂商达到以下要求。

① 在作业车间外不应有有机溶剂的气味。

② 在作业车间内挥发性物质的浓度必须低于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ (VOC)、 $100\text{mg}/\text{m}^3$ (CO) 和 $100\text{mg}/\text{m}^3$ (NO)。

虽然这个严格的环境保护法现在只是在欧美国家采用，但是迟早将成为世界各国环境保护法的基准。这一法律要求目前对大多数国内厂家（包括印刷厂和印刷耗材生产厂家）是很难达到的，但是通过努力目前可以解决的问题有以下一些。

① 推广使用油墨清洗剂。

② 应该为胶印研制开发新的适应高速轮转胶印机的无醇润湿液。

③ 要严格检查油墨中所含的成分，不能采用含有有害重金属

的颜料来生产油墨，保证工人不受有害重金属的危害；同时要进一步提高油墨的质量，减少飞墨的产生。

④ 热固轮转胶印过程会产生大量 VOC，因为其油墨的溶剂馏程在 230~300℃；油墨的干燥是在烘干装置内、300℃高温下强行干燥的，按碳的含量算，油墨中每千克碳会释放出 0.3kg 的 VOC 物质；这些有害的物质应该通过回收装置将其回收。

⑤ 在轮转凹印印刷过程中，印刷油墨中含有大量挥发性的低沸点溶剂，所以会产生非常严重的 VOC 问题，这也要求在轮转凹印机上安装溶剂回收装置，降低 VOC 的挥发量排放。

⑥ 凹版印刷过程、柔性版印刷过程和丝网印刷过程中尽量采用以水作为溶剂的油墨（水基墨）或者 UV 固化油墨，这样有可能降低 VOC 问题，同时应该尽可能降低水基墨中的醇含量（通常含有 5% 的醇类）。

在油墨的生产和研制工作中，为了符合 VOC 法律的要求，西方国家目前在油墨配方和干燥系统中做了很大的改进，目前使用得比较多的油墨有以下品种。

① 辐射固化油墨。实际上 UV 固化油墨早在 20 世纪 40 年代就已经开发出来，但是直到最近 20 年才得到较大发展。由于油墨中不含溶剂，不存在 VOC 问题，印刷过程对环境是友好的。20 世纪 80 年代后，随着西方国家 VOC 法律的实施，人们对 UV 固化油墨有了进一步的认识。但是 UV 固化油墨成本较高，使用过程较常规油墨复杂。

② 水基油墨。早已被柔性版、凹版印刷、丝网印刷采用，最近也开始应用在水基胶印上。水基柔性版油墨已经大量用于报刊印刷，水基凹版油墨也开始取代溶剂型油墨，但是目前这种趋势有减慢的迹象，会持续到更加严厉的法律出台。

③ 植物油基墨（主要是豆油基油墨在胶印印报油墨中获得了成功）。

第二节 印刷油墨的研发趋势和新技术

从第一节可以得知当前我国印刷业面临的环境污染以及对于生产工人造成的危害是非常严重的，在印刷行业的环境污染中，油墨造成的危害是不能小视的；从我国的当前实际出发，从国际的发展趋势出发，油墨的研发工作首先要着眼于它的环保性能；在本书随后的各章中，在介绍各国的专利中，可以看到新型油墨研发的一个大趋势便是环保型油墨主导了这一方向。无论是凹版印刷油墨、柔性版印刷油墨甚至胶印油墨都沿着这一方向发展。

这里讲的环保型油墨就是指 VOC 少排放或者零排放的油墨，具体来说就是以水为溶剂的油墨或者称为水墨，以及辐射固化油墨，即 UV（紫外线）固化油墨。

对于水墨来讲，研究其各种配方以达到最佳的印刷适性，满足最终印刷品的各种耐抗性的要求，尽量减少油墨的生产成本支出，研发新的水性树脂连结料，甚至研发一种新的助剂等，便成为国外水墨研发的一个又一个新的课题。

对于现有水墨中的种种问题，例如颜料的润湿性能问题，生产时对颜料的研磨分散问题，水墨存储稳定性（不分层、不沉淀、不絮凝）问题，印刷过程中水墨在承印物材料（特别是非吸收性的塑料、金属表面）上的迅速干燥问题和附着力问题，水墨的稀释问题等，尚正在慢慢解决之中。

目前我国的现状是，高档的水墨基本被进口油墨占领，我国的厂商只能生产一些低档的水墨。也就是说，水墨的研发和生产在我国刚刚处于起步阶段，无论是开发商还是生产商都是大有可为的，这里隐含了巨大的商机。

UV 固化油墨是一种无 VOC 排放的环保型油墨，在国外用得比较普遍，在我国处于起步阶段，UV 固化油墨的研发过程不是很容易，它综合了数方面的知识：对各种原材料的性能作用要有比较

深入的了解；对各种原材料的合理搭配要有一定的了解；对反应机理要有所了解；对实验步骤要非常清楚；对承印物材料与 UV 油墨的关系要非常清楚等。

当然对现在的商品 UV 油墨还需要继续改进，这也是开发商面临的挑战之一。这些问题包括提高固化速度的问题；如何解决好附着力的问题；如何解决墨膜的硬度和柔性的矛盾；如何满足各种印刷过程的印刷适性的问题等。当然这一切都需要通过实验来解决，这一点在后面的章节中会逐点向读者介绍，在做这个研发工作时，要有耐心、恒心，坚持下去才可能开发出高质量的 UV 固化油墨。

在传统油墨的研发方面，也有大量工作要做：例如传统胶印油墨中树脂连结料的进一步改进；亮光度的进一步提高而不影响干燥问题；采用环保型的豆油基轮转胶印油墨的进一步改进问题；提高胶印油墨的色彩，使得墨膜更鲜艳的问题；用于无水胶印油墨的进一步研发问题，在这种油墨中，水已经代替了植物油和矿物油为溶剂，即水基胶印油墨，这在国际上也处于起步研究阶段。

在溶剂型凹版印刷油墨和柔性版印刷油墨中，研究各种新的配方以满足更多客户对印刷业提出的要求；研发各种新的原材料以满足各种新配方的要求等。

还有各种特种油墨的研发，例如导电油墨、磁性油墨、彩票覆盖油墨、被动发光油墨等。总而言之，随着时代的进步和科技的发展，印刷业和油墨生产行业面临了一系列的新的挑战。因此在市场的竞争中，只有依靠科技的力量，依靠市场的开发，才能适应时代的需求。

第三节 油墨的主要成分

一、油类

连结料中使用的油类按照其在空气中能否自行干燥而被分为

干性油、不干性油及半干性油。在油墨生产中，油类作为溶剂主要用于胶印油墨。不干性油可以有矿物油和干性植物油（如蓖麻油、椰子油、花生油、茶油等）两类。这类油在空气中氧化极慢，不能自行干燥，故称为不干性油。油墨工业常用的矿物油有汽油、高沸点煤油（油墨油）和润滑油（机械油）。这些油类可以溶解多种树脂，形成黏稠的液体，也可以与其他油料混合，用在渗透干燥型油墨中作连结料。不干性植物油的品种有蓖麻油、椰子油等。半干性植物油有豆油、菜籽油、棉籽油和芝麻油等。豆油适合于生产浅色油墨，特别是烘干型油墨；菜籽油适合于配制轮转胶印油墨酯。连结料中使用的植物油主要是干性油，如亚麻仁油、桐油、梓油、苏子油等。

二、有机溶剂

胶印油墨的连结料是将树脂溶解于油类中，那么凹版印刷油墨和柔性版油墨的连结料是将树脂溶解在有机溶剂中，对水基墨来讲，是将树脂溶解在水中。这些有机溶剂的种类如下：

- (1) 脂肪烃溶剂 脂肪烃溶剂可以溶解松香、松香脂、顺丁烯二酸树脂、松香改性酚醛树脂等，一般气味小，毒性小，溶解力比较弱，价格便宜，在油墨工业中用途广泛。
- (2) 芳香烃类溶剂 主要有苯、甲苯、二甲苯。
- (3) 醇类溶剂 醇类溶剂主要有乙醇、异丙醇和丁醇等。
- (4) 酮类溶剂 酮类溶剂主要有丙酮、丁酮、环己酮等。
- (5) 酯类溶剂 主要有醋酸乙酯、醋酸丁酯等。

三、树脂类

树脂指的是一类非晶态物质。一般来说，树脂都是有机化合物，分子量比较大，具有很复杂的结构。树脂的存在形态，既有坚硬发脆的固体，也有黏稠的液体。树脂没有一个确定的熔点，而只有所谓的软化点。