

曲面喷墨打印水性墨水研究

赵鹏飞, 张平平, 刘晓丽, 黄凯, 叶壮志, 刘亚男

(1. 中国印刷科学技术研究院, 北京 100036; 2. 印刷环保技术重点实验室, 北京 100036;
3. 包装印刷新技术北京市重点实验室, 北京 100036)

摘要: **目的** 研究开发曲面喷墨打印水性喷墨墨水的制备, 用喷墨打印的方式对不规则曲面制品进行图文装饰。**方法** 通过选择树脂种类, 调整色浆和水的含量以及添加其他助剂, 制备出具有较好印刷适性(如不堵塞喷头, 粘度适宜, 表面张力好)的水性喷墨墨水。**结果** 制备出的水性软性喷墨墨水和硬性喷墨墨水, 软性墨水的颗粒度为 $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 粘度控制在 $5 \sim 6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力为 $27 \sim 29 \text{ mN/m}$; 硬性墨水的颗粒度为 $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$, 粘度控制在 $7 \sim 8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 表面张力为 $25 \sim 27 \text{ mN/m}$ 。**结论** 通过对树脂种类、色浆的选择, 水的含量及其他助剂的确定, 制得了一款环保的曲面喷墨打印水性墨水。

关键词: 喷墨打印; 水性墨水; 曲面

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)01-0228-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.01.033

Water-based Ink for the Curved-surface Ink-jet Printing

ZHAO Peng-fei, ZHANG Ping-ping, LIU Xiao-li, HUANG kai, YE Zhuang-zhi, LIU Ya-nan

(1. China Academy of Printing Technology, Beijing 100036, China;

2. Key Laboratory of Environmental Protection Technology for Printing Industry, Beijing 100036, China;

3. Beijing Key Laboratory of New Technology of Packaging & Printing, Beijing 100036, China)

ABSTRACT: The work aims to study and develop the preparation of water-based ink-jet ink for curved-surface ink-jet printing, and decorate the irregular curved-surface products with graphics and text by means of ink-jet printing. Through the selection of resin type, adjustment of the content of color paste and water and addition of other additives, the water-based ink-jet ink with better printability (such as no blockage of the nozzle, proper viscosity and good surface tension) was prepared. For the prepared water-based soft ink-jet ink and hard ink-jet ink, the particle size of the soft ink was $0.2 \sim 0.6 \mu\text{m}$, the viscosity was controlled at $5 \sim 6 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, and the surface tension was $27 \sim 29 \text{ mN/m}$; while the particle size of the hard ink was $0.3 \sim 0.6 \mu\text{m}$, the viscosity was controlled at $7 \sim 8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, and the surface tension was $25 \sim 27 \text{ mN/m}$. Through the selection of resin type and color paste, and the determination of water content and other additives, an environmentally friendly water-based ink for curved-surface ink-jet printing is prepared.

KEY WORDS: ink-jet printing; water-based ink; curved surface

喷墨打印技术是一种环保的印刷方式, 属于非接触式印刷, 具有打印速度快^[1]、印刷设备占地面积较小^[2]、无掩膜设计(或打印分辨率高)等优点^[3-4]。对于喷墨打印的应用其重要方面是开发相应的喷墨墨水, 喷墨墨水包括相变化墨水, 溶剂型墨水, 水性墨水和 UV 固化墨水。含一些无机材料, 如 ZrO_2 ,

Al_2O_3 和 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ (PZT) 用于相变化油墨; 溶剂型油墨使用醇或醇的混合物, 例如乙醇, 异丙醇, 2-甲氧基乙醇等, Au/Cu , BaTiO_3 , ZrO_2 , NiO 和陶瓷颜料等; UV 固化油墨的干燥需使用紫外线辐射实现膜层的固化^[5-14]。

水性墨水与其他喷墨墨水相比, 由于以水为溶剂

收稿日期: 2018-08-17

基金项目: 北京市科技计划 (Z171100002417025)

作者简介: 赵鹏飞 (1973—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为数字印刷、出版技术、印刷环保工艺技术。

其不含挥发性有毒有机溶剂, 在打印过程中对操作人员的健康无不良影响, 对喷头和耗材损害小, 对大气环境无污染; 同时, 水性墨水具有不易燃的特点, 还可消除打印空间内易燃易爆的隐患, 有利于安全生产, 因此广受研究人员的关注。由于对喷墨墨水的性能要求越来越高, 墨水的配制变得越来越复杂。水性喷墨墨水除了关注颗粒度、表面张力和粘度^[15] 3 个因素外, 油墨稳定性、pH 值、染料/颜料含量、润湿性等, 在配制油墨的过程中都要考虑在内^[16], 更重要的是避免在喷墨打印机停机一段时间后, 墨水堵塞喷墨打印机喷头的情况, 这就为研发水性喷墨墨水提出了挑战。

水性墨水的组成主要是水性连接料、颜料及其他助剂^[17], 文中拟研究制备可喷绘的环保水性青色、品红色、黄色和黑色 (CMYK) 的硬性和软性墨水, 通过调整各树脂、色浆及水的含量比例并且添加适当的助剂, 得到了一款具有适宜粘度和表面张力及防堵塞等优异性能的对喷墨工艺具有良好适应性的水性喷墨墨水, 可用喷墨打印的技术喷涂不规则曲面, 获得个性化的制品。

1 实验

1.1 原料

水性树脂 RU1, RU2, RU3, RU4 分别由杭州帝景化工有限公司、济宁华凯树脂有限公司、广州迈涂锐化工有限公司、合肥恒天新材料技术有限公司提供; 蜡乳液 S-70 由东莞文博化工材料有限公司提供; 蜡乳液 WE17 和 WE1 由深圳格雷森化学新材料有限公司提供; 润湿剂 D607 由广州迈涂锐化工有限公司提供; 颜料由东莞友盟色浆有限公司提供。

1.2 仪器

实验仪器: 密度仪 X-Rite; 激光粒度仪 S-3500, 美国麦奇克有限公司; 电子天平 HZ-C30002 (精度为 0.01 g), 杭州友恒称重设备有限公司; 实验室分散机 SWFS-400, 上海壹维机电设备有限公司; 全自动振荡混油机 HT-30C, 上海现代环境工程技术股份有限公司; 粘度计 NDJ-9S, 上海方瑞仪器有限公司; 全自动表/介面张力仪 BZY, 上海平轩科学仪器有限公司; 耐磨擦试验机 MCJ-01, 济南兰光机电技术有限公司; 鼓风干燥箱 101-4, 北京利康达圣科技发展有限公司。

1.3 测试方法

1) 附着力。参照 GB/T 9286—1988 测定水性喷墨墨水的附着力。印刷品表面油墨脱落分为 0—5 级评价, 0 级为附着性极好, 5 级为附着性不好。

2) 耐划伤。用水性笔芯与印品表面呈 45° 由外朝内侧轻轻刮擦, 刮擦 5 次。测试结果以 5 个等级来区

分, “5”表示墨层未被刮伤, “1”表示墨层被刮掉。

3) 耐摩擦。使用 MCJ-01 耐磨擦试验机, 将样品固定在摩擦台上, 磨擦次数为 42 次。

4) 粘度。根据 GB/T 10247—2008 测试墨水的粘度。

5) 粒径。使用 S-3500 激光粒度仪测量油墨的分散性, 测量单位为 μm ; 对油墨中 95% 的粒子最大粒径进行分析, 要求为 95% 粒子的最大粒径在 1 μm 以下。

6) 表面张力。使用 BZY-1 全自动表/介面张力仪测量, 记录数据。

7) 堵头。将水性墨水注射到直径为 0.5 mm 的四氟乙烯管中, 并悬挂放置, 当水性墨水将四氟乙烯管堵住后开始记录时间, 以用无纺布蘸取, 水性墨水无法被吸出来下来为堵头标准 (温度为 27 $^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 40%)。水性墨水在 30 min 之内不堵头为合格。

8) 稳定性。参照 QB/T 2730.1—2013 测试喷墨墨水的稳定性, 水性墨水在 60 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中放置 14 d, 测其粘度、粒径及表面张力等性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 水性喷墨软性和硬性墨水 CMYK 的制备

水性喷墨墨水的制备过程如下所述 (制备工艺见图 1)。

1) 水性树脂 1 与水以 1500 r/min 的速度进行机械搅拌, 5 min 充分混合后得到混合物 A。

2) 水性树脂 2-N 与水预混后, 加入到混合物 A, 进而得到混合物 B。

3) 色浆与水预混, 加入到混合物 B, 进而得到混合物 C。

4) 混合物 C 中加入助剂, 并以 1800 r/min 机械搅拌 30 min 后, 用振荡混油机进行研磨, 研磨 15 min 后过滤, 得到所需的水性喷墨墨水。

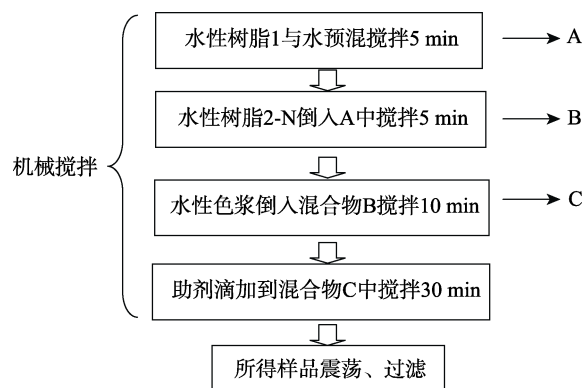


图 1 水性喷墨墨水的制备工艺
Fig.1 Preparation technology of water-based ink-jet ink

2.2 水性喷墨-软性墨水 CMYK 配方

软性墨水是用于打印柔软材料基材的墨水,因柔软材料易于弯折,墨水需要有一定的延展性,当柔性基材的伸展和扭曲发生变化时,而不会发生断裂的情况。讨论了水性连接料、颜料、水及助剂对水性喷墨墨水的影响,所制软性墨水 CMYK 的配方见表 1。

表 1 软性墨水 CMYK 配方
Tab.1 Formula of soft ink (CMYK)

参数	$m(\text{RU1})+m(\text{RU4})+m(\text{RU3})$	水	色浆	D607	蜡乳液	其他助剂
C	7.5+7.5+6	15	7.5-C	0.4	2.2	0.35
M	7.5+7.5+6	15	7.5-M	0.4	2.2	0.35
Y	7.5+7.5+6	15	7.5-Y	0.4	2.2	0.35
K	7.5+7.5+6	15	7.5-K	0.4	2.2	0.35

表 2 树脂对软性喷墨墨水的影响
Tab.2 Impact of resin on the soft ink-jet ink

$m(\text{RU1}) : m(\text{RU4}) : m(\text{RU3/PVA})$	堵头时间	附着力等级	稳定性
1 : 0 : 0	10 min	0	稳定
1 : 1 : 0	10 min	0	稳定
1 : 1 : 0.8(PVA)	> 2 h	0	不稳定
0 : 0 : 1(RU3)	> 2 h	/	稳定
1 : 1 : 0.8(RU3)	> 30 min	0	稳定

首先,研究了树脂混合比例对软性墨水 CMYK 四色墨的性能影响,如表 2 以四色墨中的蓝色墨为例进行讨论。水性树脂 RU1 提供墨水以附着性能, PVA 和水性树脂 RU3 不易干燥,从实验数据可以看出水性树脂 PVA 和 RU3 都能够保证 30 min 之内不堵头,但是用 PVA 制备的水性墨水的稳定性很差,所以选用水性树脂 RU3 加到水性墨水中来防止堵头。水性树脂 RU4 则提供柔性,皮革弯折揉搓,墨层未出现断裂和裂纹。并且确定了 3 个水性树脂 RU1, RU4, RU3 质量比为 1 : 1 : 0.8 时,喷墨墨水发生堵头的时间长,附着效果好、稳定性佳。

其次,探究了颜料含量对墨水色浓度的影响,根据 QB/T 2730.2—2013 规定喷墨打印用墨水打印制品的色密度 $C \geq 0.8$, $M \geq 0.8$, $Y \geq 0.6$, $K \geq 0.8$,加入色浆的质量分数对 CMYK 的色密度的影响见图 2,从图 2 中显示随着色浆含量的增加色密度逐渐增大,当色浆质量分数达到 13%及以上时,符合喷墨打印用墨水的标准。

通过调节水在整个体系中所占的比例确定整个体系的粘度,水所占整个体系的比例对喷墨软性墨水粘度的影响情况见图 3。随着去离子水含量的增加,体系粘度降低。没有加水的粘度为 23.9 mPa·s,当添加质量分数为 50%的水时,体系的粘度为 4.6 mPa·s,实验要求软性墨水粘度需达到 5~6 mPa·s,因此选择

添加质量分数为 35%的水配制墨水。

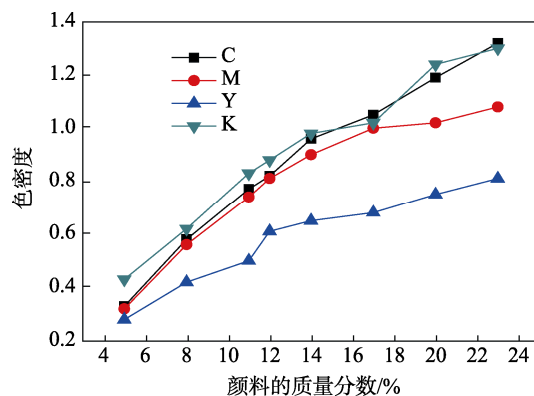


图 2 色密度随颜料质量分数的变化

Fig.2 Change in color density with mass fraction of pigment

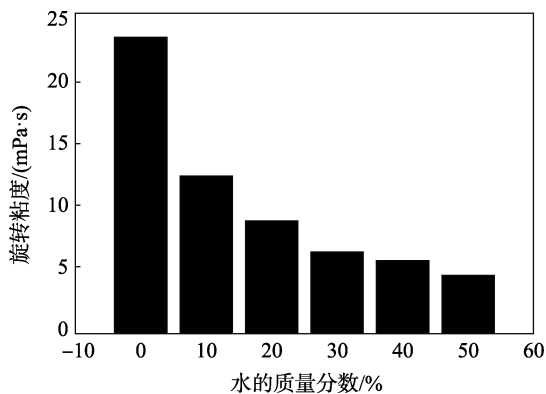


图 3 水的含量对水性软性墨水旋转粘度的影响

Fig.3 Impact of water content on the rotational viscosity of soft water-based ink

为提高水性软性墨水的润湿性,在体系中加入润湿剂 D607。润湿剂含量增加,水性墨水在皮革表面的润湿性逐渐变好,并且润湿剂 D607 质量分数为 0.5%已达到优异的效果。为了使墨层具有很好的耐划伤性和耐摩擦性,文中研究了蜡乳液对其耐性的影响,加入质量分数为 2%的蜡乳液 WE17 和 WE1 后,墨层具有很好的耐划伤性和耐摩擦性,但是喷墨墨水的稳定性较差,因蜡乳液与树脂间的分散性不好,会出现分层现象。添加质量分数为 5%的蜡乳液 S-70,样品具有很好的耐划伤、耐摩擦性及稳定性。

2.3 水性喷墨-硬性墨水 CMYK 配方

硬性墨水适用于硬性的光滑表面,塑料表面(如光敏树脂、硬质材料 PLA 等)很光滑,没有毛细现象,墨水不能被吸附到基材里面,因此要考虑墨水喷涂到基材表面的干燥性能及附着等性能,所制硬性墨水 CMYK 的配方见表 3。

单一各个树脂对水性喷墨硬性墨水的影响见表 4。水性树脂 RU1 提供附着性能,水性树脂 RU3 提供防止堵头的性能,水性树脂 RU2 可调节水性墨水的干燥性。当只有水性树脂 RU1 和 RU3 时,水性硬

性墨水喷涂在 PLA 表面后墨层无法短时间内干燥，这样将无法提供良好的附着性能，所以在保证不堵塞喷头的情况下需要添加 RU2 树脂实现表面干燥，配得树脂 RU1，RU2，RU3 质量比为 8 : 1 : 1，得到了干燥性能好并且不堵喷墨打印机喷头的树脂。

表 3 硬性墨水 CMYK 配方
Tab.3 Formula of hard ink (CMYK) g

参数	$m(\text{RU1})+m(\text{RU2})+m(\text{RU3})$	水	色浆	D607	蜡乳液
C	16+2+2	9.6	6.6-C	0.25	2.5
M	16+2+2	9.6	6.6-M	0.25	2.5
Y	16+2+2	9.6	6.6-Y	0.25	2.5
K	16+2+2	9.6	6.6-K	0.25	2.5

表 4 各树脂对硬性堵头性能的影响
Tab.4 Impact of resin on the performance of hard plug

$m(\text{RU1}) : m(\text{RU2}) : m(\text{RU3})$	堵头时间	印刷表面干燥性能
1 : 0 : 0	10 min	干
0 : 1 : 0	3 min	干
0 : 0 : 1	> 2 h	不干
2 : 0 : 1	> 30 min	不干
4 : 0 : 1	> 30 min	不干
8 : 0 : 1	> 30 min	不干
9 : 0 : 1	25 min	不干
8 : 1 : 1	> 30 min	干

通过调节水的比例调节整个体系的粘度，不同含量的水对喷墨墨水硬性粘度的影响情况见图 4。水性

喷墨硬性墨水的粘度需控制在 7 ~ 8 mPa·s，因此水的质量分数为 15%左右为宜。

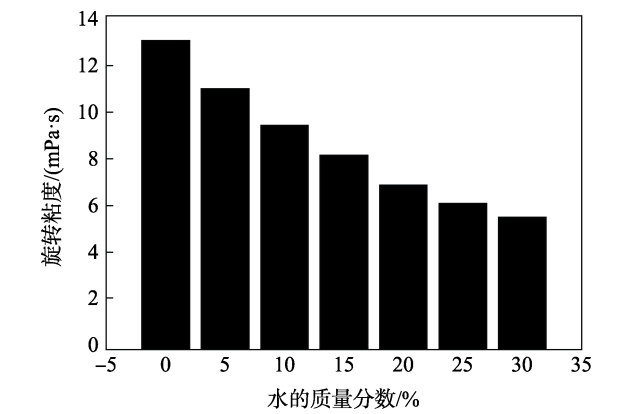


图 4 水的质量分数对水性硬性墨水粘度的影响
Fig.4 Impact of the mass fraction of water on the viscosity of hard water-based ink

2.4 水性喷墨软性/硬性墨水 CMYK 的基本性能和应用性能

水性喷墨软性和硬性墨水的基本性能和应用性能测试分析见表 5 和表 6。实验数据显示制备此软性墨水颗粒度为 0.2 ~ 0.6 μm，粘度控制在 5 ~ 6 mPa·s，表面张力为 27 ~ 29 mN/m，此硬性墨水 CMYK 颗粒度为 0.3 ~ 0.6 μm，粘度控制在 7 ~ 8 mPa·s，表面张力为 25 ~ 27 mN/m，软性和硬性墨水具有优异的稳定性，附着性及耐划伤耐摩擦性能，而且保证了在喷墨打印时停机不会堵塞打印机喷头。水性喷墨软性和硬性墨水分别在皮革和光固化树脂曲面装饰得到了应用，喷墨打印制品见图 5。

表 5 水性喷墨软性墨水的性能
Tab.5 Performance of water-based ink-jet soft ink (CMYK)

参数	粘度/(mPa·s)	颗粒度/μm	表面张力/(mN·m ⁻¹)	堵头时间/min	稳定性	附着力等级	耐划伤等级	耐摩擦性
C	5.9	0.3	27.1	> 30	稳定	0	5	好
M	5.1	0.6	27.5	> 30	稳定	0	5	好
Y	5.8	0.2	29.3	> 30	稳定	0	5	好
K	5.4	0.5	28.5	> 30	稳定	0	5	好

表 6 水性喷墨硬性墨水的性能
Tab.6 Performance of water-based ink-jet hard ink (CMYK)

参数	粘度/(mPa·s)	颗粒度/μm	表面张力/(mN·m ⁻¹)	堵头时间/min	稳定性	附着等级	耐划伤等级	耐摩擦性
C	8.3	0.4	26.9	> 30	稳定	0	5	好
M	7.6	0.6	25.1	> 30	稳定	0	5	好
Y	7.4	0.3	25.8	> 30	稳定	0	5	好
K	8.0	0.5	27.0	> 30	稳定	0	5	好



图 5 喷墨打印样品
Fig.5 Ink-jet printing samples

3 结语

通过选择树脂种类,调整树脂、色浆和水的含量以及添加其他助剂,制备出了具有优异的印刷适性并可适用于喷墨打印的水性软性及硬性墨水。水性树脂 RU3 加到水性软性墨水及硬性墨水中具有防止堵塞打印机喷头的作用,当软性墨水的水性树脂 RU1, RU4, RU3 质量比为 1:1:0.8,水的质量分数为 35%,硬性墨水的水性树脂 RU1, RU2, RU3 质量比为 8:1:1,水的质量分数为 15%时,墨水具有适宜粘度和表面张力,在兼顾其附着性能及表面干燥性能的同时,可达到很好的防堵头的优异性能。添加质量分数为 5%的蜡乳液 S-70,可使印刷制品具有很好的耐划伤、耐摩擦性,并且此水性软性墨水及硬性墨水溶剂全部为水,具有环保的优点。喷墨打印技术作为装饰不规则曲面的最佳印刷方式,将喷墨打印技术和水性墨水完美结合,可以以环保、快速灵活、低成本的方法,生产出高分辨、高质量的多彩曲面印刷产品。

参考文献:

- [1] TORTORICH R, CHOI J W. Inkjet Printing of Carbon Nanotubes[J]. *Nanomaterials*, 2013, 3(3): 453—468.
- [2] KIM J H, NOH H G, KIM U S, et al. Recent Advances in the Ink-Jet Printing Ceramic Tile Using Colorant Ceramic-ink[J]. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 2013, 50(6): 498—503.
- [3] TAY B Y, RASHID H, EDIRISINGHE M J. On the Preparation of Ceramic Ink for Continuous Jet Printing[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2000, 19(13): 1151—1154.
- [4] NEVILLE S, FULLER S. A fast flexible Ink-jet Printing Method for Patterning Dissociated Neurons in Culture[J]. *Journal of Neuroscience Methods*, 2004, 136(2): 151—163.
- [5] SINGH M, HAVERINEN H M, DHAGAT P, et al. Inkjet Printing—Process and Its Applications[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(6): 673—685.
- [6] MAGDASSI S. The Chemistry of Inkjet Inks[M]. World Scientific, 2009.
- [7] ZHAO Xing-long, EVANS J R G, EDIRISINGHE M J, et al. Direct Ink-Jet Printing of Vertical Walls[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85(8): 2113—2115.
- [8] SEERDEN K A, REIS N M, EVANS J R. G, et al. Ink-Jet Printing of Wax-Based Alumina Suspensions[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 84(11): 2514—2520.
- [9] WANG T, DERBY B. Ink - Jet Printing and Sintering of PZT[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88(8): 2053—2058.
- [10] SUKESHINI M A, CUMMINS R, REITZ T L, et al. Ink-Jet Printing: A Versatile Method for Multilayer Solid Oxide Fuel Cells Fabrication[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2009, 92(12): 2913—2919.
- [11] TOMOV R I, KRAUZ M, JEWULSKI J, et al. Direct Ceramic Inkjet Printing of Yttria-stabilized Zirconia Electrolyte Layers for Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(21): 7160—7167.
- [12] TSENG W J, LIN S Y, WANG S R. Particulate Dispersion and Freeform Fabrication of BaTiO₃, Thick Films Via Direct Inkjet Printing[J]. *Journal of Electroceramics*, 2006, 16(4): 537—540.
- [13] DANU S, DARSONO, MARSONGKO. UV-curing of Titanium Dioxide Pigmented Epoxy Acrylate Coating on Ceramic Tiles[J]. *Journal-Ceramic Society Japan*, 2008, 116(1356): 896—903.
- [14] HALLORAN J W, TOMECKOVA V, GENTRY S, et al. Photopolymerization of Powder Suspensions for Shaping Ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, 31(14): 2613—2619.
- [15] HOATH S D. Fundamentals of Inkjet Printing: The Science of Inkjet and Droplets[M]. Weinheim Wiley-VCH, 2016.
- [16] GÜNGÖR G L, KARA A, GARDINI D, et al. Ink-jet Printability of Aqueous Ceramic Inks for Digital Decoration of ceramic Tiles[J]. *Dyes & Pigments*, 2016, 127: 148—154.
- [17] PENG X, ZHANG Q, CHENG J, et al. Preparation and Characterization of a Stable Nano-sized Zn_xCo_{1-x}Al₂O₄, Ink for Glass Decoration by Ink-jet Printing[J]. *Glass Physics & Chemistry*, 2017, 43(3): 246—256.