

## 非渗透性基材水性喷墨油墨用树脂的开发

Development of Resin for Water-based Inkjet Ink for non-permeable media

星光 PMC 株式会社

树脂事业部 片冈 弘匡

中田 成树

### 1. 序言

喷墨印刷与胶印等其他印刷方式不同，无需印刷版，能满足印刷物的多品种少批量化需求，其工业用途市场也在不断扩大。

面向工业用途的喷墨油墨，市面上有适用于薄膜等非渗透性基材的油墨。这类油墨包括以有机溶剂为主要成分的溶剂型油墨和以聚合性单体为主要成分的 UV 油墨。然而，溶剂型油墨存在一个问题，其溶剂会向大气中蒸发，含 VOC 较多，对环境造成负荷。虽然 UV 油墨在印刷后立即固化，VOC 几乎为零，但又面临着从印刷品散发的气味<sup>1)</sup>和引发剂的毒性问题。

相比之下，水性油墨以水为主要溶剂，其环境负荷较低且对人体影响较小，近年来人们一直在研究开发能够在非渗透性基材上印刷的水性油墨。然而，水性油墨相较于其他类型的油墨也存在一个问题，与非渗透性基材的粘附性较低。

水性油墨中包含水溶性或水分散性树脂，印刷后通过加热干燥，这些树脂在基材表面形成薄膜并能粘附在基材上。油墨中会根据需要添加不同的树脂，其中一种是为了赋予譬如粘附性和涂层强度的树脂，被称为胶粘剂（粘合剂）。水性油墨中用作胶粘剂的树脂种类多样，包括聚烯烃、聚氯乙烯、醋酸乙烯、醋酸乙烯酯/乙烯、丙烯酸、聚氨酯等<sup>2)</sup>，在需要考虑对各种印刷基材的粘附性时，所选择的树

脂种类也会不同。使用相对高极性的聚氯乙烯、丙烯酸树脂等作为胶粘剂时，对于极性较高的 PVC、PET 等基材的粘附性较好，但对于极性较低的 OPP（双轴拉伸聚丙烯）的粘附性较差。如果以聚烯烃作为胶粘剂，其化学结构对亲和性较高的 OPP 粘附性好，但对于 PET 的粘附性较差。在这种情况下，需要一种对 PVC、PET、OPP 等多样基材都具有良好粘附性的水性喷墨油墨用胶粘剂。

### 2. 核壳聚合物乳液

水性油墨的胶粘剂中使用了上述各种树脂，其中尤其是丙烯酸系树脂，可通过结合成分、分子量和树脂结构等各种因素，根据所需的功能和用途进行树脂设计。面向凹版和柔版印刷用水性油墨胶粘剂，我们在使用丙烯酸树脂或苯乙烯丙烯酸树脂的核壳型高分子乳液中积累了不少经验。核壳型聚合物乳液由构成外壳的壳部和构成中心层的核部组成，其特征在于外壳部采用带有电荷的水溶性聚合物，通过电荷斥力和空间位阻效应，具有高度分散稳定性，同时因不使用乳化剂，其还具有好的耐水性、耐候性、机械稳定性等性能。通过对核部与壳部进行不同的树脂设计，使各自具有独立的功能，从而使乳液干燥后获得的涂层也具有多种功能。（图 1）。

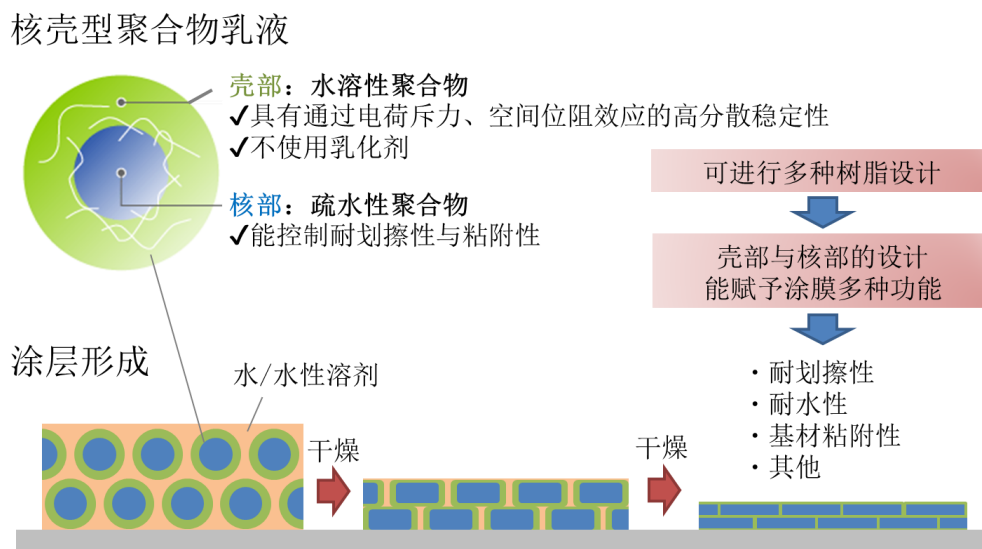


图 1. 核壳型聚合物乳液与涂层形成

### 3. 单组分交联乳液

使形成涂层的树脂交联，是作为提高印刷物的涂层强度的方法之一。其中交联设计多种多样，但最常用的是，采用羧酐的脱水缩合反应进行单组分室温交联。含双丙酮丙烯酰胺 (DAAM) 的聚合物和己二酸二酐 (ADH) 的脱水缩合反应如图 2 所示。DAAM 具有可进行脱水缩合的羧基，并具有能进行加成聚合的碳碳不饱和键，因此可以通过 DAAM 与其他丙烯酸单体共聚将交联体系引入到丙烯酸树脂中。含有该交联体系的丙烯酸树脂的核壳型聚合物乳液在干燥时进行交联，形成坚固的涂层 (图 3)，在水中不产生交联反应且稳定，适用于对储存性要求高的喷墨油墨用树脂。在本文中，这种乳液被称为单组分交联乳液。

基于这种单组分交联乳液，我们通过对适合作为胶粘剂的树脂设计，开发出了一款用于非渗透性基材的水性喷墨油墨的胶粘剂 HIROS®-X·XJE-600。采用 XJE-600 作为胶粘剂的水性喷墨油墨不仅在印刷时涂层强度高，还对不同极性的基材 (PVC、PET、PP) 的粘附性强，且具有良好的油墨储存稳定性。

此外，我们还应用该技术通过对适合作为底漆的树脂设计，开发出了一款用于非渗透性基材的水性底漆 HIROS®-X/PR-007。将 PR-007 涂布于 PET，

OPP 等基材，能大幅度提高各种水性喷墨油墨在印刷时与基材的粘附性。本文将向大家介绍这些产品的评估结果。

### 4. 非渗透性基材用水性喷墨油墨用胶粘剂 [HIROS®-X·XJE-600]

我们使用 XJE-600 (表 1) 作为胶粘剂制备油墨，并对其性能进行评估。通过混合颜料分散体、XJE-600、有机溶剂、表面活性剂和去离子水制备用于评估的水性喷墨油墨。再将制备好的油墨填充到水性喷墨打印机中，在市售 PVC 薄膜 (PVC)、电晕放电处理过的 PET 薄膜 (PET)、电晕放电处理过的 OPP 薄膜 (PP) 上进行实地印刷，并对所得到的印刷涂层粘附性和各种抗性进行评估。同时也对使用通用丙烯酸乳液 A 作为胶粘剂的油墨进行了类似评估。还对这些油墨的储存稳定性进行了评估。评估结果如表 2、3 所示。

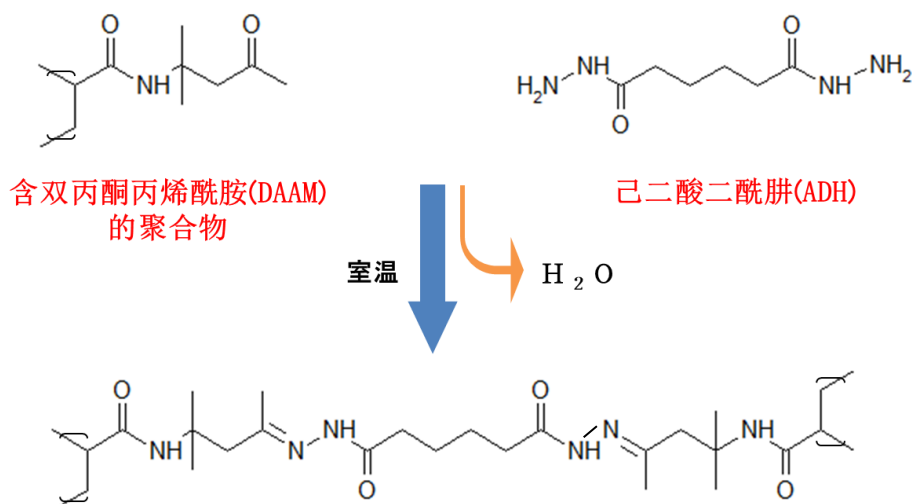


图 2. 含双丙酮丙烯酰胺的聚合物与己二酸二酰肼的反应

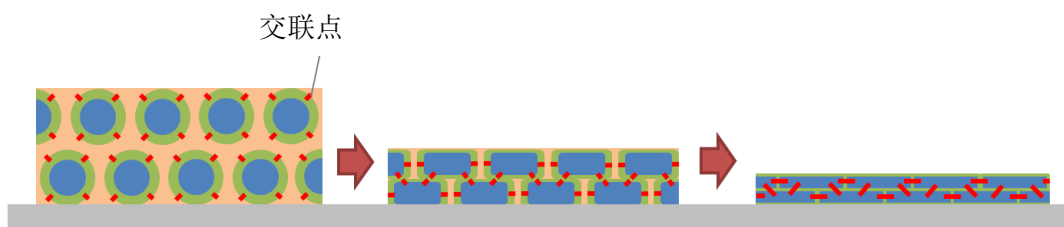


图 3. 单组分交联乳液的涂层形成

结果显示, 油墨①和②的涂层耐性以及油墨的储存稳定性都良好, 但就对基材的粘附性而言, 使用 XJE-600 的油墨①在 PVC、PET 和 PP 等基材上的粘附性良好, 但使用通用烯酸酯乳液 A 的油墨②在 PP 上的粘附性有所欠缺。用胶带剥离后的涂层状态如表 3 和表 2 的红色方框部分所示。使用 XJE-600 作为胶粘剂的油墨涂层未剥落, 而使用一般丙烯酸乳液 A 作为胶粘剂的油墨涂层被胶带粘贴的部分全部剥落。上述评估结果可表明 XJE-600 具有优异的涂层耐性与油墨储存稳定性, 且能用作水性喷墨油墨的粘合剂, 在 PVC、PET、PP 等不同极性的非渗透性基材上进行高粘附力印刷。

表 1. XJE-600 典型物性值

产品名	XJE-600
浓度 [%]	43
Vis [mPa · s]	600
pH	8.7
理论酸价 [mgKOH/g]	30
理论 Tg [°C]	20
离子性	阴离子
成分	丙烯酸

表 2. 油墨评估结果

油墨	胶粘剂	涂层粘附性			涂膜耐久性		油墨 储存稳定性
		PVC	PET	PP	耐摩擦性	耐水性	
①	XJE-600	○	○	○	○	○	○
②	通用丙烯酸乳液 A	○	○	×	○	○	○

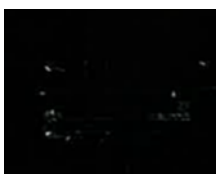

涂层粘附性：将透明胶带贴在 1mm 宽，10×10 正方形带切口的涂层上，通过剥离时基材上残留的正方形数进行评估。（○：90 个以上、△：80~89 个、×：不满 80 个）

耐摩擦性：采用染色牢固度摩擦试验，评估 PVC 印刷涂层在 500g 荷重下棉纱来回 100 次的剥落情况。（○：90 次往返后涂层未剥落，△：60~90 次往返后涂层开始剥落，×：不满 60 次往返涂层开始剥落）

耐水性：将面纱浸湿，其他步骤与耐摩擦性评估方法相同。

油墨储存稳定性：60℃ 储存 2 个月，对储存后的粘度变率化进行评估。（○：变化率不满 10%、△：变化率 10% 以上~不满 15%、×：变化率 15% 以上）

表 3. PP 印刷涂层的胶带剥离试验结果

	胶粘剂	
	XJE-600	一般丙烯酸乳液 A
剥离后		

## 5. 非渗透性基材用水性底涂剂「HIROS®-X · PR-007」

以上我们介绍了非渗透性基材水性喷墨油墨用胶粘剂，以下我们将介绍利用此技术开发出的水性底涂剂。底涂剂是在油墨印刷前在基材上进行涂布，用于防止油墨渗色以及提高对基材的粘附性。

如上所述，XJE-600 对 PVC、PET、OPP 等各种不同极性的非渗透基材具有优异的粘附力，但通用水性喷墨油墨大部分对非渗透基材的粘附力欠缺。此类油墨用于非渗透基材印刷时，涂布以 XJE-600 技

术为基础的非渗透性基材水性底涂剂 PR-007，即可提高油墨对基材的粘附性。PR-007 用于底涂，优势在于在设计油墨时无需考虑对基材的粘附性。PR-007 涂布于 PVC、PET 和 OPP 后，然后在其之上用各种不同水性喷墨油墨进行的印刷结果如表 4 所示。

表 4. PR-007 典型物性值

产品名	PR-007
浓度 [%]	27
Vis [mPa · s]	20
pH	8.5
理论酸价 [mgKOH/g]	52
理论 Tg [°C]	25
离子性	阴离子
成分	丙烯酸

将 PR-007 作为底涂，在市售的 PVC 薄膜(PVC)、电晕放电处理的 PET 薄膜 (PET) 和电晕放电处理的 OPP 薄膜 (PP) 上进行涂布，在其之上用两种不同类型的粘合剂树脂的一般水性喷墨油墨进行印刷，与上述同样方法对印刷涂层的粘附性进行评估。另外，

我们对不同基材的未使用底涂的一般水性喷墨油墨印刷后的涂层也进行同样方法的评估。评估结果如表 5 所示。PR-007 用于胶粘剂的系列①不受面涂油墨树脂种类影响，涂层的粘附性良好。而不使用底涂的系列②对 PET、PP 的粘附性欠缺。

表 5. 使用底涂剂的印刷涂层的粘附性评估结果

	底涂剂	面涂油墨	涂层粘附性		
			PVC	PET	PP
①	PR-007	丙烯酸型	○	○	○
		聚氨酯型	○	○	○
②	未使用	丙烯酸型	○	×	×
		聚氨酯型	○	×	×

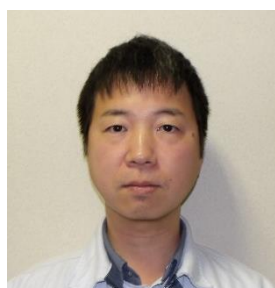
## 6. 结语

采用非渗透性基材水性喷墨油墨用胶粘剂 XJE-600，不仅在印刷时能提供较高的涂层强度，而且对不同极性的基材（PVC、PET、PP）也具有较高的粘附性，同时还具有良好的油墨储存稳定性。

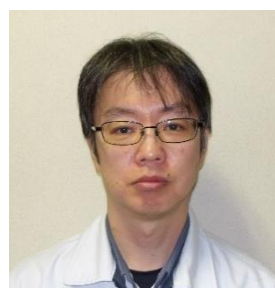
采用非渗透性基材用水性底涂剂 PR-007，能提高水性喷墨油墨在各种非渗透性基材上的高粘附性印刷。

我们将继续研究改进方案，力争进一步提高产品性能。

### 研究员简介



星光 PMC 株式会社  
树脂事业部  
技术统括部  
明石研究所  
片冈 弘匡  
(Hiromasa Kataoka)



星光 PMC 株式会社  
树脂事业部  
技术统括部  
明石研究所  
科长 中田 成树  
(Shigeki Nakata)

### <参考文献>

- 1) 佐藤武彦,「软包装市场中的喷墨打印机技术」,日本影像学会会刊, Vol. 55 No. 5, 2016, p. 574.
- 2) 野口弘道,「油墨技术」,『喷墨油墨的优化 千姿百态』,第 1 版 第 3 次印刷, S&T 株式会社, 2022, pp. 426-427