

用于食品软包装的塑料凹版印刷油墨的研制

向华^{1,3}, 唐晖然^{2,3}, 欧建志^{1,3}, 林木雄¹, 刘惠莹¹

(1. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2. 惠州市随和科技有限公司, 惠州 516000; 3. 随和·广轻油墨研发中心, 广州 510300)

摘要:以醇溶性聚氨酯为油墨用连接料主体,通过添加分散剂、哑粉、环保颜料、溶剂等助剂,制得通用于 PET 薄膜、NY 薄膜和 BOPP 薄膜的凹印复合黑、蓝、红和黄墨(用于 BOPP 薄膜的油墨需添加 0.5% 附着力增强剂),并对所制得油墨的颜色、着色力、细度、黏度、附着牢度、初干性、表面张力、溶剂残留总量和耐水煮等性能指标进行了测定和分析,发现该系列油墨配方简单,不含苯类和酮类,且溶剂残留总量低于 1.0 mg/m²,符合食品包装要求,是安全环保的可水煮通用型凹印复合油墨新产品。

关键词:醇溶性聚氨酯;凹印油墨;油墨制备;油墨性能;食品软包装

中图分类号:TS802.3;TS851+.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3563(2013)09-0095-04

Development of Gravure Ink for Plastic Films Applied to Food Flexible Packages

XIANG Hua^{1,3}, TANG Hui-ran^{2,3}, OU Jian-zhi^{1,3}, LIN Mu-xiong¹, LIU Hui-ying¹

(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 2. Huizhou Suihe Technology Company Limited, Huizhou 516000, China; 3. Research Center of Suihe · Guangqing Ink, Guangzhou 510300, China)

Abstract: Black, blue, red and yellow gravure ink products, popularly applied on PET, NY and BOPP films, were prepared using alcohol soluble polyurethane as the main ingredient and the dispersing agent, SiO₂ powder, environment-friendly pigment and solvent as additives (adding 0.5% adhesion enhancer in case of BOPP). The color, color strength, fineness, viscosity, adhesion, initial dryness, surface tension, residual solvent and boil water resistant were measured and analyzed. It was concluded that the formulas is simple, contains no phenyl and ketonic solvent, their residual solvent are lower than 1.0 mg/m² which can meet the requirement of food packaging; it is a series of novel popular gravure ink with safety and environment friendly nature.

Key words: alcohol soluble polyurethane; gravure ink; ink preparation; ink properties; food flexible package

食品软包装的印刷主要采用塑料软包装用凹版印刷油墨(以下简称凹印油墨),凹印油墨在中国已投产 30 余年^[1],按连接料主要可分为氯化聚丙烯类、聚酰胺类和聚氨酯类^[2]。氯化聚丙烯类油墨目前占有食品包装的半壁江山,但其发展受限于难以克服的缺点:1) 非环保,需大剂量使用甲苯等芳香烃为溶剂,印刷时芳香烃挥发至环境造成污染;2) 不安全,甲苯等芳香烃属于慢干溶剂^[2],极易残留在油墨膜层,污染所包装食品,且可挥发至空气危害消费者健康;3) 应用范围窄^[3],仅在 BOPP 薄膜上具有较好的印刷适

性,且因氯化聚丙烯树脂熔点和分解温度低^[4],难以用于需耐受高温的煮沸\蒸煮食品包装。聚酰胺类油墨也主要依赖于芳香烃溶剂,虽然有少量醇溶性产品,但聚酰胺树脂较差的耐温性和抗水性限制了其在煮沸\蒸煮包装中的应用。可使用无苯溶剂的聚氨酯类油墨具有毒性小、对多种塑料薄膜材料印刷适性好、耐高温蒸煮、耐冷冻、耐磨、印品光泽度好的优点^[5-7],明显优于前两者,具有强劲的发展潜力。

为减少环境污染、提高食品安全水平,中国已出台一系列政策和措施以促进绿色健康油墨的发展。

收稿日期: 2013-03-19

基金项目: 广东轻工职业技术学院科技项目(KJ201103, HX2012-20)

作者简介: 向华(1976-),女,土家族,湖南人,博士,广东轻工职业技术学院讲师,主要研究方向为新型油墨和功能配合物。

2008 年中,轻工行业标准 QB/T 2929—2008^[8]开始执行,规定溶剂型油墨溶剂残留总量 $\leq 10.0 \text{ mg/m}^2$,其中苯、甲苯、二甲苯残留总量 $\leq 3.0 \text{ mg/m}^2$,以限制芳香类溶剂的使用。2009 年开始执行的 2 个国标对苯系油墨提出更为严格的限制:GB/T 10004—2008^[9]要求溶剂残留总量进一步降低($\leq 5.0 \text{ mg/m}^2$),且苯类溶剂不检出;而 GB 9685—2008^[10]明确规定苯、甲苯和二甲苯不得用于油墨,所以,凹印油墨无苯化势在必行。目前,无苯化主要有水溶性和醇溶性 2 个方向^[11]。虽然水溶性油墨环保和健康指数最高,但目前在技术上还存在着一些问题,难以推广,醇溶性油墨成为当前替代苯系油墨最现实的选择。文中以醇溶性聚氨酯树脂为油墨用连接料主体,通过添加分散剂、哑粉、环保颜料、溶剂等助剂,制得黑、蓝、红和黄四色凹印油墨,并对所制得油墨各种性能指标进行了测定和分析。

1 实验

1.1 原料和仪器

醇溶性聚氨酯树脂液(聚氨酯树脂固含量(质量分数)为 30%~35%,乙醇为 45%~50%,乙酸乙酯为 15%~25%),厦门荒川 UREARNO 3500;聚乙烯醇缩丁醛树脂,东莞世发贸易公司 B20H;附着力增强剂,日本造纸 370M;双组分聚氨酯胶粘剂,中山新辉公司的 66S;碳黑 REGAL 250R,美国卡博特公司;酞菁蓝、偶氮色淀红、联苯胺黄,杭州百合化工有限公司;哑粉(攀钢金红石型二氧化硅粉),攀钢集团钛业有限责任公司;乙醇、乙酸乙酯以及用于制备表面张力测试液的甲酰胺和乙二醇乙醚,化学纯,广州化学试剂厂。

涂 4 号杯、刮板细度仪,上海现代;Red Devil 摇摆分散机;胶粘带压滚机,广州标际;Aglient 6890N 气相色谱仪;合适大小 18 μm 厚 BOPP,15 μm 厚 NY 和 12 μm 厚 PET 薄膜,表面张力分别为 38×10^{-5} , 50×10^{-5} , $52 \times 10^{-5} \text{ N/cm}$ 。

1.2 醇溶性聚氨酯复合油墨的制备

所报道醇溶性聚氨酯复合油墨各组分及其质量分数:醇溶性聚氨酯树脂液 25%~30%,聚乙烯醇缩丁醛树脂 1%~3%,哑粉 1%,黑色或彩色颜料 8%~12%,附着力增强剂 0.5% (仅用于制备 BOPP 薄膜用凹印油墨时添加),乙醇 35%~40%,乙酸乙酯 20%

~25%,经过以下步骤制成醇溶性聚氨酯复合油墨:

取聚乙烯醇缩丁醛树脂粉末加入装有适量乙醇的 200 mL 铁罐,放入 30 g 玻璃砂,密封,置于“快手”摇摆机高速分散 30 min,使聚乙烯醇缩丁醛树脂粉末充分溶解,开罐,加入总量一半的醇溶性聚氨酯树脂液、乙酸乙酯和适量乙醇,然后边搅拌边逐渐加入颜料和哑粉,最后放入 70 g 玻璃砂,密封,待研磨的预分散色浆。

将上述预分散色浆置于“快手”摇摆机高速分散 3 h 至细度小于 15 μm ,利用研磨介质玻璃珠,在冲击和相互滚动或滑动时产生冲击力和剪切力进行研磨分散。

开罐,将剩余醇溶性聚氨酯树脂液、乙醇和乙酸乙酯加入所得色浆,如果制备用于 BOPP 薄膜的油墨,还需加入附着力增强剂,密封,置于“快手”摇摆机高速分散 2 min,以充分分散混合均匀。然后调整油墨黏度和浓度以达到预定质量要求。最后用 150 目砂网过滤除去机械杂质及粗粒,制得成品油墨。

1.3 测试方法

油墨颜色按照 GB/T 13217.1—2009 测定,油墨着色力按照 GB/T 13217.6—2008 测定。油墨细度按照 GB/T 13217.3—2008 测定。油墨黏度按照 GB/T 13217.4—2008 测定。油墨附着牢度按照 GB/T 13217.7—2009 测定,湿度(65 ± 5)%。油墨初干性按照 GB/T 13217.5—2008 测定,湿度(65 ± 5)%。油墨表面张力按照 QB/T 2024—1994 测定。以上测试温度均为(23 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。油墨溶剂残留总量按照 GB/T 10004—2008 中关于溶剂残留量测定方法测定。

印刷所得油墨于 PET 薄膜,然后采用水煮型双组分聚氨酯胶粘剂(中山新辉公司的 66S)与 PE 薄膜复合,置于 55 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱熟化 48 h。热封制袋后于 100 $^{\circ}\text{C}$ 沸水煮 30 min,取出冷却,观察塑料袋表面,以油墨无变色、无脱色,且塑料袋表面平整、无脱层、不起皱为合格,表明油墨可以适应水煮要求。

2 结果与讨论

2.1 原料的选择

塑料凹版印刷油墨主要组成成分为连接料、颜料和助剂。虑及研制目标为食品软包装凹印油墨,环保和安全是选用成分的主要衡量尺度。

能完全溶解于乙醇的聚氨酯树脂被选为连接料主体,相对于酮溶性和酯溶性的聚氨酯树脂,醇溶性

聚氨酯树脂体系更具环保优势。聚氨酯树脂作为油墨成膜主成分,为油墨提供优良的附着力、复合强度、溶解性和印刷适应性等,且具有极佳溶剂释放性。为方便使用,采用树脂液形式(按质量分数计,聚氨酯树脂固含量为 30% ~ 35%,乙醇为 45% ~ 50%,乙酸乙酯为 15% ~ 25%)。

选用聚乙烯醇缩丁醛树脂帮助颜料分散,因其具有优异醇溶性,并与醇溶性聚氨酯树脂可完全混溶;且具催干作用,缩短油墨的干燥时间,改善油墨成膜性与抗回粘性。

取乙醇作为主溶剂溶解聚氨酯树脂和聚乙烯醇缩丁醛树脂,因乙醇不仅价格低于丁酮(市售酮溶性油墨主溶剂)和乙酸丙酯(市售酯溶性油墨主溶剂),而且更方便采购和使用;乙醇适中的挥发速度使所得油墨可直接应用于现有印刷设备,有助于新产品的推广。选乙酸乙酯做辅溶剂,一则与乙醇共同溶解油墨,并将油墨稀释至合适的印刷黏度;二则调节油墨干燥速度,因乙酸乙酯挥发速度快于乙醇,所以加大乙酸乙酯的用量,即可加快油墨的干燥速度。2 种溶剂毒性均明显弱于芳香烃,且具高挥发性,溶剂残留低。

颜料选用环保的碳黑和酞菁蓝、偶氮色淀红、联苯胺黄有机颜料,以满足国标对油墨重金属离子含量的要求。哑粉是一种安全无毒的二氧化硅粉,用于使干燥后的油墨墨层表面更为粗糙,提高墨膜的表面张力,防止油墨在印刷后收卷过程中产生返粘现象。

2.2 油墨的测试及结果分析

根据 QB/T 2024—1994^[12],合格凹印油墨需满足颜色、着色力、细度和黏度 4 个质量指标要求;符合附着牢度、初干性、表面张力和溶剂残留总量 4 个性能指标的要求。根据 1.3 所列测试方法对所制黑、蓝、红和黄四色醇溶性聚氨酯凹印油墨进行了以上 8 个项目的测定,并考虑到油墨在水煮包装中的应用,测试了耐水煮性。

2.2.1 4 种色墨的附着牢度

油墨附着牢度为油墨印迹在承印物上的附着力,是非常重要的性能指标,直接影响印刷效果。按照通用配方(醇溶性聚氨酯树脂液 25% ~ 30%,聚乙烯醇缩丁醛树脂 1% ~ 3%,哑粉 1%,黑色或彩色颜料 8% ~ 12%,乙醇 35% ~ 40%,乙酸乙酯 20% ~ 25%)制备的 4 种色墨对 BOPP, NY 和 PET 薄膜的附着牢度数据见表 1。

根据表 1 数据,通用配方所得油墨在 NY 和 PET

表 1 附着牢度的测试数据

Tab. 1 Test data of adhesion %

样品	附着牢度(BOPP)	附着牢度(NY)	附着牢度(PET)
黑墨	几乎为 0	98	100
蓝墨	几乎为 0	99	100
红墨	几乎为 0	98	100
黄墨	几乎为 0	100	100

薄膜上的附着牢度远高于 QB/T 2024—1994^[12] 要求(≥85%),附着性能非常优异。这缘于极性结构的聚氨酯树脂分子与同样具有极性结构的 NY 和 PET 分子之间强的相互作用力。聚氨酯树脂分子与 PET 分子均具酯基,分子间作用力更强,测得数值均为 100%。

BOPP 为典型非极性分子,与极性的聚氨酯树脂分子之间作用力弱,测得附着牢度几乎为 0。制备 BOPP 薄膜印刷油墨时,在配方中引入结构与 BOPP 类似的弱极性分子可增强油墨对 BOPP 薄膜的作用力。弱极性的氯化聚丙烯树脂为 BOPP 薄膜用油墨最常用的附着力增强剂。为方便使用又不至于引入苯类物质,低相对分子质量的氯化聚丙烯树脂液(固含量 40%,溶剂是甲基环己烷和乙酸乙酯)成为研究的通用配方所需添加的附着力增强剂首选,在砂磨后混入色浆中。氯化聚丙烯树脂液添加量的探索见表 2,

表 2 附着力增强剂添加量对附着牢度的影响

Tab. 2 Influence of adhesion enhancer addition amount on adhesion

样品	附着牢度		
	0.1%	0.3%	0.5%
黑墨	几乎为 0	55	90
蓝墨	55	90	95
红墨	60	90	95
黄墨	58	90	95

仅 0.5% 添加量(相应减少的 0.5% 为乙酸乙酯)可将油墨对 BOPP 薄膜的附着牢度显著提高到 90% ~ 95%。其中,黑墨的附着牢度提高较难于其他 3 种色墨。

2.2.2 4 种色墨的耐水煮性能

因聚氨酯树脂具耐高温蒸煮性,特别进行耐水煮测试,以探讨所得油墨样品在水煮包装中的应用可能性:印刷所得油墨于 PET 薄膜,然后采用水煮型双组分聚氨酯胶粘剂(中山新辉公司的 66S)与 PE 薄膜复合,置于 55 ℃烘箱熟化 48 h。热封制袋后于 100 ℃沸水煮 30 min,取出冷却,观察塑料袋表面,发现各个样品油墨均无变色、无脱色,塑料袋表面平整,无脱层、无起皱。

2.2.3 4 种色墨的溶剂残留总量

溶剂残留总量是食品和药品包装最重要的指标之一,直接决定包装的安全级别。现行的标准为 GB/T 10004—2008^[9]和 GB 9685—2008^[10],前者要求溶剂残留总量比稍前发布的 QB/T 2929—2008^[8]($\leq 10.0\text{ mg/m}^2$)进一步降低($\leq 5.0\text{ mg/m}^2$),且苯类溶剂不检出;后者明确规定苯、甲苯和二甲苯不得用于油墨。配方中所有成分均无苯及苯类溶剂。测得 4 种色墨的溶剂残留总量均小于 1.0 mg/m^2 ,无异味。

2.2.4 四种色墨的其他性能

4 种色墨的颜色、着色力、细度、黏度、初干性和表面张力测试结果见表 3。测试结果均在标准要求值范围。

表 3 其他性能的测试数据
Tab.3 Test data of other properties

测试项目	4 种色墨 的测定值	标准 要求值 ^[12]	结果
颜色	近似标样	近似标样	合格
着色力/%	95~105	95~110	合格
细度/ μm	15	≤ 25	合格
黏度(涂 4 号杯/秒/25℃)	25~35	25~70	合格
初干性/mm	30~35	20~50	合格
表面张力/($\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$)	38×10^{-5}	38×10^{-5}	合格

3 结论

制备 BOPP 薄膜用凹印油墨需添加 0.5% 氯化聚丙烯树脂液作为附着力增强剂;弱毒性、挥发性适中的乙醇和乙酸乙酯做溶剂,所得油墨环保,且可直接应用于现有印刷设备;溶剂残留小于 1.0 mg/m^2 ,无异味,远低于国标($\leq 5.0\text{ mg/m}^2$),满足现今食品和药品包装的安全要求;对于塑料复合软包装行业中最常使用的印刷薄膜 BOPP,NY 和 PET 均具优良附着力,且耐水煮;对所有测试指标,采用无机颜料(碳黑)和有机颜料(酞菁蓝、偶氮色淀红、联苯胺黄)制得的 4 种色墨均合格,满足凹印油墨要求,完全可替代氯化聚丙烯类油墨。

参考文献:

[1] 樊家驹. 我国软包装用油墨进入与国际标准接轨新时期[J]. 塑料包装,2009,19(5):7-10.
FAN Jia-ju. Flexible Package Ink Enter on a New Phase Geared to International Standards[J]. Plastics Package, 2009, 19(5):7-10.

[2] 汪珊珊,孟庆玲. GB/T 1004—2008 加速油墨行业绿色革命[J]. 印刷技术,2009,24(5):27-29.
WANG Shan-shan, MENG Qing-ling. GB/T 1004—2008 Accelerates Green Revolution in Ink Industry[J]. Printing Technology,2009,24(5):27-29.

[3] 叶子轩. 聚氨酯树脂复合油墨及其制造方法:中国,ZL200710027060.2[P]. 2011-02-02.
YE Zi-xuan. Polyurethane Gravure Ink and Its Preparation Process;CN,ZL200710027060.2[P]. 2011-02-02.

[4] 崔小明. 氯化聚丙烯的生产应用与市场前景[J]. 合成材料老化与应用,2002(3):36-39.
CUI Xiao-ming. The Application and Marketing Perspective of Parlon[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2002(3):36-39.

[5] 农兰平,陆耀权. 通用于 PET 和 BOPP 薄膜的醇酯溶聚氨酯凹版印刷油墨的研制[J]. 包装工程,2010,31(3):43-47.
NONG Lan-ping, LU Yao-quan. Development of Alcohol Ester Soluble Polyurethane Gravure Ink for PET and BOPP Film[J]. Packaging Engineering,2010,31(3):43-47.

[6] 李玉华,冉岚,王正祥. 酯溶性聚氨酯及油墨的合成与红外光谱分析[J]. 包装学报,2010,2(2):28-31.
LI Yu-hua, RAN Lan, WANG Zheng-xiang. The Research on Synthesis and Infrared Spectrum Analysis of Ester-Soluble Polyurethane Ink Vehicle[J]. Packaging Journal,2010,2(2):28-31.

[7] 陈赛艳,陈蕴智. 聚氨酯在油墨中的应用概况[J]. 聚氨酯,2009,84(4):62-63.
CHEN Sai-yan, CHEN Yun-zhi. Polyurethane's Applications in Ink[J]. Polyurethane,2009,84(4):62-63.

[8] QB/T 2929—2008,溶剂型油墨溶剂残留量限量及其测定方法[S].
QB/T 2929—2008, Limits and Determination Method of Residual Solvent in Solvent Based Printing Ink[S].

[9] GB/T 10004—2008,包装用塑料复合膜、袋干法复合、挤出复合[S].
GB/T 10004—2008, Plastic Laminated Films and Pouches for Packaging-Dry Lamination and Extrusion Lamination[S].

[10] GB 9685—2008,食品容器、包装材料用添加剂使用卫生标准[S].
GB 9685—2008, Hygienic Standards for Uses of Additives in Food Containers and Packaging Materials[S].

[11] 陈永常,刘筱霞. 塑料薄膜凹版油墨的无苯化之路[J]. 2007,28(5):170-171.
CHEN Yong-chang, LIU Xiao-xia. Non-benzene Intaglio Ink for Plastic Film[J]. 2007,28(5):170-171.

[12] QB/T 2024—1994,凹版塑料复合薄膜油墨[S].
QB/T 2024—1994, The Ink of the Concavo-Sheet Compound Plastic Film[S].