

染料型 UV 喷墨墨水的配方研究

郅云

(内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 呼和浩特 010051)

摘要 本实验针对户内喷墨打印的使用特点, 确定了染料型 UV 喷墨墨水的连结料、染料及光引发剂等配方原料的类型。在 UV 喷墨墨水连结料的配方实验中, 选用 3 种不同官能度的单体, 采用均匀实验设计方法, 以黏度与表面张力为测试指标, 得到了 3 种符合喷墨打印要求的连结料配比方案。在 UV 喷墨墨水的配方实验中, 首先测试了墨水染料的紫外光谱透过率, 结合光引发剂的紫外光谱吸收特性, 确定了染料与光引发剂的匹配方案; 然后采用正交实验设计方案, 以墨水的固化速率与墨层色强度为测试指标, 确定了 CMYK 四色染料型 UV 喷墨墨水的优选配方。

关键词 UV 光固化; 染料型喷墨墨水; 配方实验

中图分类号 TS951.23

文献标识码 A

文章编号 1674-5752(2012)05-41-05

Research on Formula of Dye-Based UV Inkjet Ink

ZHI Yun

(College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Huhhot 010051, China)

Abstract In this paper, according to the characteristics of indoor inkjet printing, the categories of raw materials in dye-based UV inkjet ink formulation, such as based materials of vehicles, dyes and photoinitiators, were selected. In the vehicle matching experiments, the different functional groups of monomers were used. And based on the indicators of viscosity and surface tension, three types of vehicle matching program were obtained by uniform experiment design method, to meet the requirements of inkjet printing. In the ink matching experiments, both Ultraviolet transmittance of dyes and the Ultraviolet absorption property of photoinitiators were tested. Then the matching program of dye and photoinitiators were confirmed. Finally, based on the indicators of curing rate and color strength, the optimum formula of the four-color UV curing ink was obtained by orthogonal experimental method.

Key words UV curing; Dye-based inkjet ink; Matching experiment

0 引言

目前在彩色输出与印刷复制领域, 喷墨打印已经成为一种必不可少的输出方式, 在户内的写真复制、数码打样, 户外的广告喷绘、海报宣传等方面的应用非常广泛。近年来, 随着 UV 油墨在印刷领域的广泛应用, 光

固化技术用于喷墨打印的探索日益加深。UV 喷墨墨水快速固化、不堵墨头、无溶剂挥发的优良特性, 解决了长期困扰喷墨打印技术发展的许多问题, 一经出现就备受关注^[1]。

UV 喷墨墨水的类型主要有颜料型与染料型两大系列。颜料型墨水的固化膜性能优良、耐晒性好, 适合于户外广告喷绘使用; 染料型墨水打印色彩鲜艳、阶

调细腻,适合于户内写真复制、打样输出使用。随着人们环保意识的不断增强,成本相对低廉且符合环保要求的染料型UV喷墨墨水,已成为喷墨市场的主流产品,具有不可替代的地位。

本实验主要针对适合户内使用的染料型UV喷墨墨水的配方进行研究,首先对染料型UV喷墨墨水主要成分(连结料、染料和光引发剂)进行选取分析,采用均匀设计实验方法对连结料原料进行选配实验,得到适合UV喷墨墨水应用性能的连结料配方;再采用正交实验设计方法制备一系列染料型UV喷墨墨水,并通过其固化性能及色强度测试结果分析,获得染料型UV喷墨墨水的优选配方。

1 染料型UV喷墨墨水配方的选取

通常染料型UV喷墨墨水主要是由连结料(光活性预聚物和光活性单体)、光引发剂、染料等成分组成。连结料、光引发剂的种类、用量等会直接影响墨水的性能,如黏度、固化速率等。因此,要制备性能优良的墨水,首先应对其原料进行合理选配。墨水原料的选择与配方的设计不仅要结合喷墨打印的设备要求与应用领域,还要根据墨水的配方原则以及实际需求来综合考虑,确定原料类型及各组分的比例,才能获得合理的墨水配方。

1.1 连结料的选取与配比

对于户内写真复制与数码打样领域使用的UV喷墨墨水,选用染料作为着色剂时,UV喷墨打印的固化速率与连结料原料的官能度密切相关。其中,单官能度原料具有很好的稀释能力,能有效降低体系的黏度,但固化速率较低;多官能度原料能加速固化,但黏度高,稀释能力差。实验中可选择几种官能度不同的预聚物或单体配合使用,既可保证染料的充分溶解,同时又能满足打印及固化的要求^[2]。

本实验主要选用了5种官能度不同的丙烯酸酯衍生物为原料配制染料型UV喷墨墨水连结料。表1中列出了实验中用于配制染料型UV喷墨墨水连结料的原料(长兴化学工业股份有限公司)类型及其物化性能。表2中列出了染料型UV喷墨墨水连结料中各成分的配比范围^[3]。

表1 染料型UV喷墨墨水连结料的原料及其物化性能

Tab.1 Vehicle materials and their performance of dye-based UV ink

连结料类型	化学名称	官能度	黏度 (25℃, mPa·s)	表面张力 (mN/m)	特性
EM223	三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	2	8~16	32	低挥发性,低黏度,高反应性,柔韧性佳
EM225	新戊二醇二丙烯酸酯(NPGDA)	2	4~12	31	高反应性,稀释力佳,耐溶剂性,耐磨性佳
EM231	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	3	70~110	35	高反应性,高交联密度,高光泽,硬度佳
EM242	2,3-羟甲基丙烷四丙烯酸酯(DiTMP4A)	多	400~700	35	固化快,高交联密度,高硬度,耐磨性佳
EM265	二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA)	多	3500~7000	42	高反应性,高交联密度,耐化性佳,耐磨性佳

表2 染料型UV喷墨墨水连结料组分的配比

Tab.2 Vehicle composition ratio of dye-based UV ink

连结料	组分	配比(wt%)
双官能团单体	EM223 或 EM225	40~55
三官能团单体	EM231	30~45
多官能团单体	EM242 或 EM265	5~25

1.2 光引发剂的选取与配比

光引发剂种类繁多,在光固化体系中自由基型光引发剂使用最为广泛。染料型UV喷墨墨水的耐晒性能不及颜料型墨水,因此在光固化干燥时不易选择太强功率的紫外光源,且照射时间应尽量短。所以,应选择光敏度高、紫外吸收性好、分光感度范围宽的光引发剂,在相对较低的UV光辐射下即能迅速引发聚合,保证染料不变色的情况下交联固化^[4]。表3为本实验中选用的光引发剂类型及其性能。

表3 染料型UV喷墨墨水的光引发剂及其性能

Tab.3 Photoinitiators and their performance of dye-based UV ink

光引发剂	化学名称	紫外吸收峰值 (nm)	最大吸收波长 (nm)	特点
CN385	二苯甲酮	260	370	高UV吸收性,表干性好,挥发性大

续表 3

光引发剂	化学名称	紫外吸收峰值 (nm)	最大吸收波长 (nm)	特点
Darocur1173	α -羟基异丙基苯甲酮 (HMPP)	320~335	370	引发效率高, 热稳定性好, 挥发性大
Irgacure369	(4-吗啉基苯甲酰基)1-卞基, 1(二甲氨基)丙烷	325~335	440	高 UV 吸收性, 分光感度范围宽, 淡黄色

染料型 UV 喷墨墨水体系中光引发剂的用量应与连结料的性能相适应, 为此常选用多种不同官能度原料配制连结料; 为保证体系的固化速率, 光引发剂的配比范围为 0.3wt%~1wt% 较适宜^[4]。根据不同染料的紫外透过率进行适当调整, 对于紫外吸收率较大的颜色, 如黑色、青色等墨水, 可采用两种光引发剂配合使用^[5]。

1.3 染料的选择与配比

染料型 UV 喷墨墨水体系中染料的选择非常关键, 既要考虑染料的紫外透过峰与光引发剂的紫外吸收峰相匹配, 又要保证固化后膜层的色彩再现性能满足打印复制的要求。选取染料作为墨水体系的着色剂, 优势是不需要考虑颜料等固体颗粒的分散问题, 良好的溶解性能有利于形成透明度极佳的墨水体系, 实现快速固化与色彩再现; 而缺点是染料的稳定性较差, 尤其是耐光性。普通染料墨水可以通过避免日晒而保持其色彩的持久性, 而染料型 UV 墨水必须通过紫外光照射才能干燥, 因此对染料的抗紫外光性提出了更高的要求, 必须选择耐晒牢度极高的染料作为 UV 喷墨墨水的色料。表 4 是实验中选用的染料 (汽巴 Orasol, 上海沃科尔化工有限公司) 类型及性能。

表 4 染料型 UV 喷墨墨水的染料类型及其性能
Tab.4 Dye types and their performance of dye-based UV ink

染料类型	色相	特点
Yellow 2RLN	黄	透明度高, 着色力强, 耐晒性好, 色相纯正
Pink 5BLG	品红	色泽鲜艳, 透明度好, 易溶解, 色相偏红
Blue GN	青	色浓度高, 着色力强, 溶解性优良, 色相偏蓝
Black RLI	黑	遮盖力强, 耐晒性好, 易溶解, 色相偏暖

染料型 UV 喷墨墨水体系中染料的用量应根据染料的特性, 在满足打印密度的条件下尽可能的少, 一方面符合降低成本的需求, 另一方面染料的浓度越高, 其紫外透过率越低, 在一定程度上会对固化速率产生影响。UV 喷墨墨水中染料的配比范围为 0.5wt%~2wt% 较适宜^[3], 根据不同染料着色力的强弱及打印要求进行适当调整。

2 染料型 UV 喷墨墨水体系的配制

染料型 UV 喷墨墨水的配方实验中包括多种原料组分。涉及多项考核指标, 需要进行合理的实验方法设计, 本实验中墨水连结料的配制实验采用均匀实验设计方法, 染料、连结料与光引发剂的配制实验则采用正交实验设计方法。依据实验方法进行墨水的制备及性能指标的检测, 根据实验结果分析配方中各组分因素与考核指标之间的关系, 从而确定最佳的原料选择与使用配比, 选出最优墨水配方。

2.1 染料型 UV 喷墨墨水连结料的配制

喷墨打印墨水的黏度通常在 20~25℃ 的室温条件下为 3~30mPa·s^[6], 能保证墨水从喷头顺利喷出, 对于 UV 喷墨打印来说, 墨水黏度在 10~25mPa·s 最为适宜。喷墨打印过程中墨滴形成的优劣主要受表面张力的影响, 表面张力过大, 墨水不易形成微滴, 并可能出现较长的断裂; 表面张力过低则会导致墨滴不稳定, 生成溅射点, 影响图案质量。喷墨墨水表面张力应满足 20~50mN/m^[6], 更理想的范围是 22~40mN/m。

依据表 1 中连结料原料的性能特点, 从中选取 5 种官能度不同的单体, 根据表 2 中原料的配比范围, 采用均匀设计实验方法, 将 3 种光活性单体均匀混合制成连结料; 通过测试连结料的黏度与表面张力, 根据喷墨打印对墨水黏度与表面张力的要求, 优选出符合条件的连结料配比方案。表 5、表 6 为两种不同的连结料配比实验及其测试数据。根据染料型 UV 喷墨打印墨水的性能要求, 对表 5、表 6 中黏度与表面张力两个实验指标的测试结果进行比较, 从中优选出适宜的实验配比方案, 分别是实验 3、11 和 12, 其连结料配比方案分别记为配方 I、配方 II 和配方 III。

表5 墨水连结料配比实验(I)与测试数据

Tab.5 Ink vehicle matching experiment I and test data

实验号	EM223 (%)	EM231 (%)	EM242/ EM265 (%)	黏度 (20℃, mPa·s)	表面张力 (20℃, mN/m)
1	40	42	18	38	40.5
2	46	30	EM242 24	43	41.5
3	52	39	9	30	39
4	43	36	21	65	43
5	49	45	EM265 6	36	42.5
6	55	33	12	38	41.5

表6 墨水连结料配比实验(II)与测试数据

Tab.6 Ink vehicle matching experiment II and test data

实验号	EM225 (%)	EM231 (%)	EM242/ EM265 (%)	黏度 (20℃, mPa·s)	表面张力 (20℃, mN/m)
7	40	42	18	39	44
8	46	30	EM242 24	38	43
9	52	39	9	30	44
10	43	36	21	43	40
11	49	45	EM265 6	27	39.5
12	55	33	12	25	38

2.2 染料与光引发剂的匹配

染料型 UV 喷墨墨水所用染料应该具有较好的紫外透过率, 染料的色相不同, 对紫外光的吸收峰值也会有所不同。利用紫外分光光度计测定 C、M、Y、K 四色染料的紫外透过率, 绘制染料的 UV 光谱图(如图 1), 从而确定染料与光引发剂的合理匹配。由图 1 可知, 染料对紫外光具有较强的吸收作用, 尤其是黑色与青色染料。结合表 3 中光引发剂的紫外吸收峰, 确定染料与光引发剂的匹配方案见表 7。

2.3 染料型 UV 喷墨墨水的配制

染料型 UV 喷墨墨水配方中主要考虑连结料、染料和光引发剂 3 个因素, 不同组分配比所得墨水的固化性能会有所区别, 而且染料与光引发剂的用量也会对体系的干燥与呈色性能产生影响。本实验选取优选连结料配方(配方 I、II、III), 结合表 7 中染料与光引发剂的匹配方案, 采用 3 因素 3 水平的正交实验方案进行染料型 UV 喷墨墨水的配制, 以固化速率(本实验从固化时间表征固化速率)与颜色质量(色强度)为测试指标, 从而优选出最佳的染料型 UV 喷墨墨水配方。表 8 为墨水配制正交实验的因素水平表。

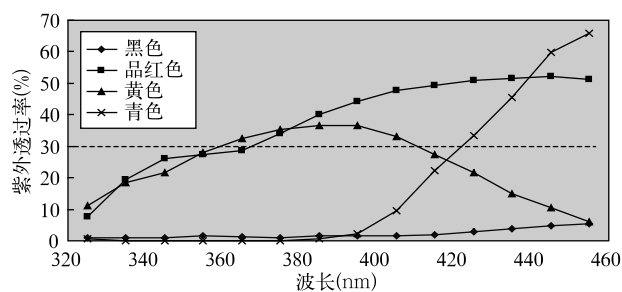


图 1 四色染料的 UV 光谱图
Fig.1 UV Spectrum of four-color dye

表 7 染料与光引发剂的匹配方案

Tab.7 Dyes and photoinitiators matching programs

染料类型	最大吸收波长 (nm)	最大透过波长 (nm)	光引发剂的 匹配方案	紫外吸收峰值 (nm)	最大吸收波长 (nm)
Yellow 2RLN	320~340	360~400	100% Irgacure369	325~335	440
Pink 5BLG	320~330	370~450	100% Irgacure369	325~335	440
Blue GN	330~360	420~450	80% Irgacure369 20% Darocur1173	320~335	440
Black RLI	320~340	410~450	70% Irgacure369 30% Darocur1173	320~335	440

表 8 因素水平表

Tab.8 Formula factors level table

因素 水平	A(连结料 配比方案)	B(染料 用量, %)	C(光引发剂 用量, %)
1	配方 I	6	5
2	配方 II	8	7
3	配方 III	10	9

表 9 为四色墨水的配比实验设计方案与测试数据, 其中墨水的固化时间及色强度检测方法如下。

1) 墨水固化性能的检测: 参考 GB/T 14624.4-1993 标准中关于油墨结膜干燥的检验方法^[4]。首先将墨水均匀涂布在玻璃板上的一定面积内, 然后放到固化设备中, 墨样与 UV 光源相距 7cm, 打开光源开始计时(以秒计时), 以手指按压涂膜, 到无粘感、手指无墨迹时所用的时间, 即为墨水的固化时间。

2) 墨水色强度的检测: 利用反射密度计, 测量实地墨层的颜色密度, 其中最大的色密度值 D_{11} 即为墨水的色强度。首先, 利用 200 目网版将墨水以相同的墨层厚度印刷在一定面积的涂料纸上, 待完全光固化后, 用反射密度计测量墨层的色密度值即可得到各色墨水的色强度。

表 9 四色墨水的配比实验方案与测试数据
Tab. 9 Four - color ink matching programs and test data

实验号	A	B	C	固化时间 (s)				色强度			
				Y	M	C	K	Y	M	C	K
1	1	1	1	12.2	10.2	11.4	13.2	0.89	1.19	1.14	1.22
2	1	2	2	11.1	10.8	12.1	12.1	1.08	1.38	1.28	1.38
3	1	3	3	10.5	9.5	13.5	11.5	1.14	1.53	1.22	1.54
4	2	1	3	7.4	6.8	9.1	10.6	0.96	1.32	1.43	1.33
5	2	2	1	13.1	11.1	13.1	14.7	0.92	1.26	1.24	1.34
6	2	3	2	11.5	10.5	13.9	13.5	1.10	1.41	1.29	1.50
7	3	1	2	10.0	9.1	10.2	11.4	0.95	1.35	1.35	1.28
8	3	2	3	8.6	8.2	11.6	12.1	1.10	1.40	1.30	1.33
9	3	3	1	12.8	11.8	14.6	15.8	1.03	1.29	1.16	1.46

根据表 9 的实验结果, 采用正交实验的极差分析法对实验结果进行具体分析。首先, 光引发剂用量是影响

UV 墨水固化性能的主要因素, 固化时间随光引发剂用量的增多而缩短, 证明了光引发剂对光聚合反应具有催化作用。由于墨水配方中连结料成分主要为单体, 所以 9% 的光引发剂用量是比较合理的。其次, 染料用量对墨水色强度的影响作用非常明显, 色强度随染料用量的增多而升高, 证明了染料的浓度越大墨水的着色力越强, 但是染料用量大时又会降低固化速率, 因此墨水中染料的用量应兼顾两方面的影响, 均衡各因素, 选择 8% 较为理想。另外, 连结料的组成情况也会直接影响墨水的固化性能, 配方 II 连结料配制的墨水固化时间最短, 缩短了固化时间, 能够减弱紫外光对染料的损伤, 从而有助于色强度的提升。结合综合平衡法的原则, 综合考虑各配方因素与测试指标的关系, 以体系的固化时间越短越好, 墨层的色强度越大越好, 从而选出四色墨水的最优配比方案见表 10。

表 10 染料型 UV 喷墨墨水的优选配方 (4 色)
Tab. 10 Optimum formulation of dye - based UV ink (four - color)

墨水颜色	黄色		品红色		青色		黑色	
实验方案	A ₂ B ₂ C ₃		A ₂ B ₂ C ₃		A ₂ B ₁ C ₃		A ₂ B ₂ C ₃	
配方	EM225	48.2wt%	EM225	48.2wt%	EM225	48.3wt%	EM225	48.2wt%
	EM231	44.2wt%	EM231	44.2wt%	EM231	44.3wt%	EM231	44.2wt%
	EM265	5.9wt%	EM265	5.9wt%	EM265	5.9wt%	EM265	5.9wt%
	Yellow 2RLN	8wt%	Pink 5BLG	8wt%	Blue GN	6wt%	Black RLI	8wt%
	Irgacure369	9wt%	Irgacure369	9wt%	Irgacure369	7.2wt%	Irgacure369	6.3wt%
					Darocur1173	1.8wt%	Darocur1173	2.7wt%

3 结论

本实验主要针对适合户内使用的染料型 UV 喷墨墨水的配方进行研究, 对墨水的原料、性能特点、配方设计原则及打印要求等方面进行了分析。通过选取 5 种官能度不同的丙烯酸酯衍生物作为连结料原料, 对比了 3 种光引发剂性能, 选用染料代替颜料作为 UV 墨水的着色剂, 通过正交实验设计方案, 对墨水配方做了大量配比实验; 以喷墨打印的性能要求、墨水的固化速率和墨层的呈色特性为评价指标, 从而确定 UV 墨水优选配方中的基本原料类型、各组分的配比情况及配比质量分数。本实验获得的染料型 UV 喷墨墨水的配方还有待于日后通过专业的 UV 喷墨打印设备进行打印测试, 从而进一步优化墨水配方, 改善墨水的各项性能。

参考文献

- [1] 韩阳芳, 王夏琴. 数码喷墨用紫外光固化油墨[J]. 天津化工, 2003, 17(6): 7-9.
HAN Yang-fang, WANG Xia-qin. UV - Curing Ink for Digital Ink Jet Printing [J]. Tianjin Chemical Industry, 2003, 17(6): 7-9.
- [2] 张婉, 黄蓓青, 魏先福. 单体对 UV 喷墨油墨体系固化速率的影响[J]. 包装工程, 2007, 28(10): 35.
ZHANG Wan, HUANG Bei-qing, WEI Xian-fu. Effect of Monomer on Curing Rate of UV - curable Inkjet Ink [J]. Packaging Engineering, 2007, 28(10): 35.
- [3] 王柏枝. 印刷制版方法及其印刷版: 中国, 02153700.3 [P]. 2004-06-16.
WANG Bai-zhi. Printing Plate Method and its Plates: China, 02153700.3 [P]. 2004-06-16.

