



新型環保水性油墨的 合成製備並應用於柔版 印刷包裝塑膠薄膜的研究 —以 CPP 為承印物印刷為例

郝宗瑜、王連任

摘要

隨著科技創新以及人類環保意識日益抬頭，為符合環境友好、益於健康、糧食安全多項訴求驅使下，世界各國對環保法規的要求不斷的增進與把關，人們日常生活中廣泛的使用印刷油墨等相關產品在發展上受到嚴厲的挑戰。為此，油墨商、化學工業乃至於印刷產業也做出巨大的努力，在新型環保油墨與印刷設備的更新上取得了很大的進步，由溶劑型油墨朝向環保型油墨的更迭，已成為印刷產業界的共識，期間發展環保水性油墨（Water based ink）、環保水性 UV 光固化油墨（Water-based UV curing ink）與電子束固化油墨（Electron-beam curing ink）是當前世界各國研究的重點，經過近幾年的努力，如本篇所介紹的環保水性油墨之水溶性樹脂、水分散性樹脂、助劑的相關研究與應用取得了突破性進展，已在建築塗料、包裝積層塗佈、食品與衛材軟性包裝印刷等產業得到多元化的應用，呈現出正向的發展趨勢。如何提升水性油墨的高品質、高性能、多功能化等應用研究正在緊鑼密鼓的進行中，為水性油墨的研究帶來光明與正面的發展前景。有鑑於環保油墨應用越來越廣的驅使下，必須使用顧及環保與節能的製程，需改良出在製程過程不會造成對環境的污染與健康疑慮的副產物及廢棄物的綠色製程（Green Manufacturing Process）前提下，進而在配方或藥水上解決與強化其多元的承印物有效性應用。以期待水性油墨為一環境友善的安全性產物。

關鍵詞：環保水性油墨（Water based ink）、環保水性 UV 光固化油墨（Water-based UV curing ink）、電子束固化油墨（Electron-beam curing ink）、綠色製程（Green Manufacturing Process）。

壹、緒論

一、研究背景

近年來，隨著全球環保意識的力道增強，在印刷界被譽為「綠色印刷」以及碳足跡減量效果最佳的柔版印刷應用上所占的比例已然持續的上升，目前已逐漸成為食品與衛材包裝廣為採用的印刷方式，成為現今發展最快，最有前瞻性的印刷產業。

因應於柔版印刷所使用的環保水性印墨，國內印刷業者先進們幾乎仰賴國外進口，交期與成本不敷現行產業所接受，於是乎為了提升國內印刷產業在水性油墨上的自主性以及原料取得在地化的期望下，本系與印刷原料廠商合作研究開發適合於國內使用並符合環保標章明文規定與更具競爭力之產品，希望在不久的將來所有學術單位或業界研究相關成果能具有成本與環保兩大優勢進而有機會能在地生產高品質水性油墨為目標。

二、研究動機與背景

印刷製程於油墨上的選擇，目前使用最多的是溶劑型油墨，溶劑型油墨係藉由溶劑的蒸發作用來達到加速乾燥的效果，其稀釋後溶劑比例可高達 80% 以上。溶劑型油墨中含有環芳香族碳氫化合物 (Poly Aromatic Hydrocarbons, PAH) 及破壞臭氧物質 (Ozone Depleting Chemicals, ODC) 等有

機溶劑，當溶劑含量越高，則越容易於印刷或烘乾、乾燥過程中將揮發性有機物 (Volatile organic compounds, VOCs) 揮發至空氣中，為目前印刷產業中最大的污染源。

「揮發性有機物 (VOC)：指在一大氣壓下，測量所得初始沸點於攝氏 250 度以下有機化合物之空氣污染物總稱。但不包含甲烷、一氧化碳、二氧化碳、二硫化碳、碳酸、碳酸鹽、碳酸銨、氰化物或硫氰化物等化合物。」(《揮發性有機物空氣汙染管制及排放標準》、環保署，2002.10.16)，其在常溫常壓下，VOC 為具有高蒸氣壓和易蒸發性質的有機化學物質，其逸散至大氣後若經陽光照射，會與氮氧化物反應造成臭氧濃度上升，或與灰塵中之細微粒子及其他物質結合時會產生光化學煙霧等二次污染物，會對眼睛、呼吸道、肺部等造成刺激，當中某些化學物質如苯、甲苯、鹵化碳鹵代烯烴 (二氯乙烯、三氯乙烯) 等更已被懷疑或確定為致癌物質，不只會對動、植物造成危害，也會為環境帶來溫室效應等污染問題。

一般油墨種類包含傳統溶劑型油墨及環保型油墨，其中環保油墨又可分為水性油墨、植物油油墨、紫外光油墨、電子束乾燥油墨及生物油墨等。水性印墨是以水為主要原料，取代傳統易揮發之有機溶劑。依最新美國環保署 (USEPA) 與中國

生態環境部（MEEPRC）之定義，水性油墨係指含胺類、乙醇或二元醇等成分之油墨，其稀釋後之 VOCs 之含量應小於 5%。由此可知，水性油墨最大的特點為對環境無污染，對人體健康無影響，可改善印刷作業環境，降低對員工健康之危害，也可減少對包裝產品的污染，又同時具備安全性、不易燃燒等特質，同時因不含溶劑的原因，不會對印刷版材產生腐蝕，相對增加版材之壽命等優點，其特別適用於食品、飲料、藥品等包裝印刷，為目前美國食品藥品協會（U.S. Food and Drug Administration）唯一認可的無毒油墨。

就針對國內行政院環境保護署對水性塗料（油墨）取得環保標章對有害物質排除的技術與管制限值要求如下：

（一）、產品不得含有汞、鉛、鎘、六價鉻、砷、銻、三苯基錫、三丁基錫、鹵性溶劑、三氯沙（二氯苯氧氯酚）及各項鄰苯二甲酸酯類塑化劑，其檢出含量應符合管制限值，其中鄰苯二甲酸酯類塑化劑包含鄰苯二甲酸二（2-乙基己基）酯（Di（2-ethylhexyl）phthalate,DEHP）、鄰苯二甲酸二辛酯（Di-n-octyl phthalate,DNOP）、鄰苯二甲酸二甲酯（Dimethyl phthalate,DMP）、鄰苯二甲酸二丁酯（Dibutyl phthalate,DBP）、鄰苯二甲酸丁基苯甲酯（Benzyl butyl phthalate,BBP）、鄰苯二甲酸二異壬酯（Di-isononyl

phthalate,DINP）、鄰苯二甲酸二異癸酯（Di-isodecyl phthalate,DIDP）、鄰苯二甲酸二乙酯（Diethyl phthalate,DEP）。

（二）、產品多環芳香族碳氫化合物含量應符合管制限值。

（三）、產品置於環境控制箱中，量測甲醛及總揮發性有機化合物濃度達穩定狀態時之逸散速率應符合管制限值。

（四）、產品閃火點（Flash point）應符合管制限值。

（五）、產品中不得使用歐盟指令 67/548/EEC 判定具有下列風險警語（Risk Phrases）代碼之有害物質：R23、R24、R25、R26、R27、R28、R33、R39、R40、R42、R45、R46、R48、R49、R60、R61、R62、R63、R68、R50/53、R51/53、R52/53，並提供申請產品各成分及各添加劑清單、比例與物質安全資料表以供查核。物質安全資料表應詳細說明其內含之化學成分、化學摘要註冊登錄號（CAS NO.）與依歐盟指令 67/548/EEC 判定之風險警語或代碼（水性塗料編號 11，分類號 H-03、2013）。

又根據行政院環境保護署「水性油墨」環保標章（圖 1-2-1）規格標準修正總說明（草案）中，針對水性油墨自身的規格特性主要規定如下（表 1-2-1）：

草案中亦說明與規範相關油墨廠商所供應的水性油墨在上市前應備妥相關文件



環保標章

圖 1-2-1：國內環保標章標誌

如下（表 1-2-2）：

近年來，國內環保標章產品規格標準之研擬均依據國際標準（ISO 14024）之精

神來執行，包括產品項目篩選、草案初擬及審查等。在 2013 年已將計畫目標包含：研（修）訂環保標章產品規格標準。辦理環保標章規格標準產品環境效益評估。研析我國環保標章之檢測方法。檢討環保標章之行政管理制度等。

以日本、歐盟、德國、北歐、北美和我國等國家 / 區域之第一類環保標章計畫規格標準篩選與開放程序進行分析與比較，如表 1-2-3 所示：

行政院環境保護署於 2013 年環境科技論壇，環保標章產品規格標準制訂、驗證查核及環境效益評估研究成果分享文中建

表 1-2-1：水性油墨自身的規格特性主要規定

水性油墨特性說明	極限值	
產品中不得含甲醛及鹵素溶劑，芳香族碳氫化合物含量不得超過 1%，揮發性有機化合物含量不得超過 5%。	<	1%
	<	5%
產品不得含汞、鉛、鎘、六價鉻、砷及銻等重金屬及其化合物。產品中之上述重金屬總量不得超過 0.01%。	<	0.01%
產品中不得含三酚基錫（TPT）、三丁基錫（TBT）與鄰苯二甲酸酯類。	None	
產品中不得含偶氮色料。	None	

表 1-2-2：油墨商（水性油墨）應備妥相關文件清單表

水性油墨在上市前應備妥相關文件	
1	產品重金屬、三苯基錫、三丁基錫、甲醛、鹵性溶劑及各項鄰苯二甲酸酯類含量檢測報告。
2	產品總多環芳香族碳氫化合物含量檢測報告。
3	產品揮發性有機化合物含量檢測報告。
4	產品及製程未使用環保署公告列管毒性化學物質及蒙特婁議定書管制物質之切結書。

（資料來源：行政院環保署、2005）

表 1-2-3：各國環保標章訂定程序

計畫	正式文件 / 程序	參照 ISO 14024	主要考量
日本生態標章	公佈正式指導綱要文件	正式參照	提高永續性知識 / 情況改變相關團體要求
歐盟環保標章	公佈正式指導綱要文件	正式參照	各利害相關者皆可主導研擬 / 修訂採用相同程序研擬 / 修訂採用相同考量
德國藍天使	網站公佈程序資訊	未正式表示	未正式公佈檢討修訂程序
北歐天鵝標章	網站公佈簡要程序資訊	未正式參照	每三至五年檢討修訂一次未正式公佈檢討修訂程序
加拿大 EcoLogo	網站公佈簡要程序資訊	未正式參照	市場 / 技術 / 法規變化隨時修訂；至少每三年檢討修訂一次；研擬 / 修訂採用相同程序；利害相關團體參與
我國環保標章	網站公佈程序資訊	正式參照	市場 / 技術 / 法規變化隨時修訂；研擬 / 修訂採用相同程序；利害相關團體參與

議第 2 點提到，環保標章相較於其他標章驗證系統更為嚴謹，唯於推廣部分，環保標章提供之誘因主要仍在政府綠色採購。相較於其他標章如節能標章、省水標章不定時給予民眾採購補貼；綠建材標章納入建築技術規格要求事項，成為強制性標章；綠建築、綠色工廠、資源再生綠色產品、MIT 標章均有政府提供資源進行輔導能量等。未來或可構思相關獎勵、補助或輔導措施，以鼓勵廠商申請與民眾使用環保標章產品（林建宏、2013）。

回歸到水性油墨，現今台灣對較高品質之油墨需求大多還是仰賴進口，且水性油墨等環保油墨之關鍵技術掌握在國外大型企業手中，如盛威科油墨（SIEGWERK）、東洋油墨（TOYO INK GROUP）與富林特集團（FLINT GROUP）等，導致國內印刷產業需花費較高之價格

與較長的等貨時間才能使用到品質好的環保水性油墨，而國外大廠對於油墨都有其固定與拘限性，使之油墨本身特性或規格無法及時提供調整與改變，若承印材料無法適用，將影響其印刷適應性，對於印刷產業而言，使用上較為複雜。目前台灣近幾年已有相關油墨商與先進們依據環保相關之規定以及印刷適應性著手進行開發環保水性油墨，有鑒於此，相關圖文印刷學術單位與系所實有必要亦進行水性油墨國內外技術文獻學術研究與探討，冀望建立相關環保水性油墨應用、印刷機種類與承印物印刷適應性之學術性資料庫以利印刷業界具備有環保水性油墨相關資料可供參考。

三、研究範圍限制

由於時間、人力、物力與油墨功能等

表 1-3-1：各類氨水與胺水品名與 CAS 登錄號

品名	分子式	化學摘要註冊登錄號
Ammonia (氨水)	NH ₄ OH	CAS# 1336-21-6
Allylamine (烯丙基胺)	C ₃ H ₇ N	CAS# 107-11-9
Diallylamine (二烯丙基胺)	C ₆ H ₁₁ N	CAS# 124-02-7
Triallylamine (三烯丙基胺)	C ₉ H ₁₅ N	CAS# 102-70-5

潛在因素限制，且爲了達到研究之精準要求，將研究範圍限制如下：

(一)、爲了控制 pH 值之範圍設定在 8.5~9.5 之間，提高合成配方在柔版印刷機搭配無延伸聚丙烯膜 (Cast Polypropylene, CPP) 承印物印刷適應性的穩定性，本研究開發之水性油墨可適度使用氨水用以微調油墨本身 pH 值。

(二)、本研究提及開發的水性油墨內含之成膜物質是使用丙烯酸類，主要成膜物質限定在丙烯酸酯樹脂、丙烯酸共聚物及其改性樹脂。其餘如環氧樹脂、聚氨脂樹脂、天然樹脂、酚醛樹脂等成膜物質，將不在本研究範疇內。

(三)、水性樹脂與共聚物合成過程中，將適時使用如下氨水與胺水。見表 1-3-1。

(四)、本研究製備的配方因學術研究上的侷限性，僅做物理性質分析與測試，並設定於本研究之研究設計中的十項測試項目，至於化學結構與化學性質分析在此不做任何闡述與說明。

(五)、色彩相關物理與屬性、油墨調色以及色彩管理屬於另一實用科學亦在此研究中不做任何闡述與說明。

(六)、本研究內容僅做學術研究與探討，不參與討論量產之可行性，所得到之資料與研究數據皆作爲相關環保油墨研究參考之用。

四、名詞解釋

綠色印刷 (Green Printing)：是指採用環保材料和工藝，印刷過程中產生污染少、節約資源和能源，印刷品廢棄後易於回收再利用、可自然降解、對生態環境影響小的印刷方式。綠色印刷要求與環境協調，包括環保印刷材料的使用、清潔的印刷生產過程、印刷品對用戶的安全性，以及印刷品的回收處理及可循環再利用。即印刷品從原材料選擇、生產、使用、回收等整個生命周期均應符合環保要求。

閃火點 (Flash point)：指的是液體燃燒並持續燃燒的溫度。

歐盟指令 (67/548/EEC)：危險物質指

表 2-1-1：本篇定義之水性油墨組成架構

環保水性油墨	主劑	水性樹脂	水溶性樹脂
			鹼溶性樹脂
			水分散性樹脂
	顏料（奈米級）	有機顏料	
		金屬顏料	
		無機顏料	
	助劑	分散劑	
		慢乾劑	
		消泡劑	
		成膜劑	
		增稠劑	
		濕潤劑	
	稀釋劑	流平劑	
純水、氨水（少量）			

令（Dangerous Substance Directive，DSD，67/548/EEC）

定，接著第五節聚丙稀薄膜（PP）樹脂並根據 CPP 薄膜的製造與 CPP 的特性並簡易比較常用基材的基本特性。

貳、文獻探討與研究

本章節一共分為五節，第一節為自行製備環保水性油墨組成分析說明與探討、文獻說明與探討，第二節說明此次柔版印刷展色機、第三節說明奈米分散研磨機、第四節說明高速攪拌機的應用與參數設

一、為自行製備環保水性油墨組成分析、說明與探討

水性油墨由水性高分子樹脂、乳劑、有機顏料、溶劑（主要是水和乙醇）和相關助劑經物理化學過程混合而成（謝莉莉、陳合進、王明堂，2007）。其中水性

高分子樹脂可以是水溶性樹脂、膠態分散體、乳液聚合物。而本研究計畫係將水性油墨組成明確定義如下之基本組成架構，表 2-1-1。

(一)、丙烯酸酯系聚合物發展簡述與說明

水性樹脂之所以能溶於水，是由於在聚合物的分子鏈上含有一定數量的強親水性基團，例如含有羧基 (-COOH)、羥基 (-OH)、氨基 (-NH₂)、醚基 (R-O-R, R = 烴基) 及醯胺基 (醯胺是指含有和氮和與氧相連的醯基的一類化合物，官能團為 R_NE(O)_xNR'₂，其中 R 和 R' 指氫原子或有機基團，E 常見的有碳、硫、磷，維基百科) 等。但是這是極性基團與水混合時多數只能形成乳液，它們的羧酸鹽則可部份溶於水中，因而水溶性樹脂絕大多數都先製得帶親水基團的聚合物，然後中和成鹽而獲得水溶性 (張洪濤、黃錦霞，2011)。水溶性聚合物是指在一定條件下，能溶於水的一類高聚物的總稱 (溫紹國、翁志學、黃志明、潘祖仁，1997)。水溶性丙烯酸聚合物 (亦稱丙烯酸酯樹脂) 具有優良的耐候性、透明性、耐化學性和機械強度等，因而在塗料工業中得到了廣泛的應用。使用丙烯酸酯塗料音色淺、保光保色和優良的穩定性而普遍受到相關產業界關注；丙烯酸類單體具有多樣性而且和其他單體配合可以得到熱塑型和熱固型聚合物；通過聚合物設計可以製得成千上萬種綜合

性能優良的聚物品種，也可以引入各種基團得到各種特殊用途的聚合物，使之在建築、汽車、飛機、機械、電子、家具和塑料等領域得到廣泛應用 (陶子斌、鄭承旺、2017)。

1、水溶性丙烯酸樹脂有著如下特點

(1)、水溶性丙烯酸樹脂不含有害的有機揮發成份，既環保又健康，可有效解決溶劑型丙烯酸樹脂揮發有機溶劑與 VOCs 的問題，保護環境、友善愛地球。

(2)、水溶性丙烯酸樹脂成膜性能優越，可以被製造出高玻璃化溫度 (T_g)、低成膜溫度 (MFT) 的常溫自乾型樹脂，除了有效提高水性樹脂的硬度與抗刮性能，亦可獲得光澤很高的塗膜效果。

(3)、水溶性丙烯酸樹脂與溶劑型丙烯酸樹脂皆屬於牛頓液體，液體的黏度保持恆常相同，具有優秀的流平性能，樹脂乾燥成膜後，具有優越的表面性能與亮麗的光澤，用於色漆與油墨中時具有很好的鮮豔性與展色性。

(4)、水溶性丙烯酸樹脂以液態存在，可以方便地應用刷塗、輥塗、噴塗、刮塗與浸塗等多種方法進行施工，不因形狀複雜或體積龐大等物件影響施工與乾燥。

(5)、水溶性丙烯酸樹脂與水溶性氨基樹脂、水性 PU 固化劑具有良好的相容性，在適當引入羥基與醯胺基等官能基團後，可以經由烘烤交聯固化，並且塗膜具

表 2-1-2：乳液的玻璃化溫度 Tg 不同對使用性能的影響

高 Tg (硬乳液)	低 Tg (軟乳液)
光澤	膜的附著力
乾燥速度	耐油脂
硬度	耐韌性
複溶性	耐水性
耐熱性	

有很好的硬度、耐水性、耐候性與耐腐蝕性，可以滿足普通工業塗料的要求。

(6)、水溶性丙烯酸塗膜中不會殘餘難以揮發有害的有機溶劑，可以滿足食品、醫藥等到產品包裝材料的要求。

(7)、水溶性丙烯酸樹脂可以快速地生物降解，屬於環保材料。

(8)、水溶性丙烯酸樹脂含有雙鍵、因此極易與其他單體聚合或共聚，它的雙鍵也說明可以成鏈狀聚合而成熱塑性樹脂（辛秀蘭，2012）。

2、水溶性丙烯酸樹脂分類

六零年代以來，世界各國先後對水溶性丙烯酸共聚物的合成與應用，作了大量的研究。有關水溶性丙烯酸共聚物的合成方法，共聚物組成和結構對其性能影響，以及交聯反應機理等多有報導。目前常用的水性丙烯酸樹脂可分為四類（朱大有，2000）：

(1)、鹼溶性樹脂

這類樹脂中，典型的是苯乙烯 - 丙烯

酸聚合物，廣泛應用於水性油墨與上光油（Glossy Varnish），具有優良的使用性能。選擇鹼溶性樹脂時，首先要考慮分子量，在相同固含量的情況下，分子量越高則黏度越大；另一個指標就是酸值，高酸值在油墨和上光油中具有高的複溶性，同時能改進顏料的濕潤性。

(2)、丙烯酸乳液

丙烯酸乳液使用在油墨和上光油中，為其提供關鍵的應用性能。在油墨和上光油產品配方設計時，優先選用小顆粒膠體的丙烯酸乳液，以便保持一定的具有理想應用性能的溶液樹脂。在使用時，需選擇具有適當玻璃化溫度的聚合物 Tg。Tg 值與最低成膜溫度（MFT）緊密相連，高 Tg 的聚合物室溫下不能成膜，而低 Tg 具有較好的成膜性。兩者的使用性能差異，見表 2-1-2。

(3)、膠質乳液與溶液

膠質乳液由一種分散於水中並用表面活性劑穩定的酸性聚合物組成。使用在低

表 2-1-3：不同類型水溶性丙烯酸聚合物的比較（阮丹柯，2005）

丙烯酸聚合物			
分子量			
溶液型樹脂	膠態溶液	流變控制乳液	膠態乳液
1700 ~ 15500	25000 ~ 100000	7200000	25000 ~ 100000
50Å	400Å	800Å	3000Å
顆粒大小 Å=10 ⁻⁹ m			

成本油墨或作為添加劑使用在不同類型油墨和上光油中，可以降低本和改進印刷傳遞性，以及調整黏度。

（4）、特種丙烯酸共聚物

特種丙烯酸乳液設計的目的是提供高級的應用性能，如：耐鹼、耐汽油、高潤滑、耐熱損失等等。另外一些聚合物經常是少量加入油墨與上光油中，改進性能的助劑。

表 2-1-3 對丙烯酸聚合物進行了一個總體的比較。在油墨配方和上光油配方的設計中，可以根據不同使用性能的需求，選用合適的聚合物。其中，由於鹼溶性樹脂的高固低年特性，使用在油墨和上光油中可以使產品具有高的光澤；另外含有高固體成分的樹脂，能減少水的蒸發量，提高產品的乾燥速度（阮丹柯，2005）。

所謂的丙烯酸樹脂是指丙烯酸酯類和甲基丙烯酸酯類及其他烯類單體共聚製成的一類樹脂產品，這類用丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯單體共聚合成的丙烯酸樹脂產品

對光的主吸收峰處於太陽光譜範圍外，所以製得的丙烯酸樹脂系漆具有優異的耐久性及其抗戶外老化性能，是現代工業中廣泛應用的一類化合物（童忠良，2016）。

3、水性丙烯酸系塗料優點以及功能化應用總結

水性丙烯酸系塗料具有許多優良的特性以及廣泛的應用，通過對水性丙烯酸塗料的優點以及其功能化應用現狀進行細緻的分析，總結其性能優點以及功能化應用如圖 2-1-1 所示（林銳、劉朝輝、林壯文、賈藝凡、王飛，2017）。

圖 2-1-1 水性丙烯酸塗料功能化應用研究

（二）、應用稍高玻璃轉化溫度（T_g）的

苯-丙樹脂為主劑基材應用介紹

通常用玻璃轉移溫度（Glass Transition Temperature, T_g），表達聚合物的硬度及柔韌性。T_g 轉移溫度是非晶體化合物從橡膠態轉變為玻璃態的溫度。聚合物在此溫度下。許多物理性能發生急劇變化，聚合物

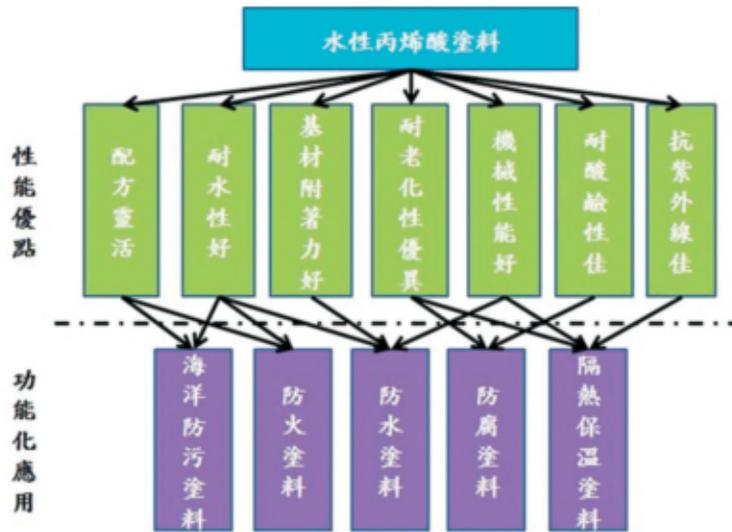


圖 2-1-1：水性丙烯酸塗料功能化應用研究

可以從很軟轉變為較軟，直到硬脆完全改變了材料的性能。聚合物玻璃化轉移溫度高，表示其硬度、抗張強度及耐摩擦性都較高。聚合物玻璃化轉移溫度低則其柔韌性和延展性要好（陶子斌、鄭承旺、2017）。

本研究製備配方定義使用 T_g 相對性高的苯 - 丙樹脂（ 117°C 與 128°C ）作為主要水性樹脂主劑原料成分，並利用帶有 C-C 雙鍵的烯丙基胺、二丙烯基胺與三丙烯基胺中和帶有羧基（-COOH）之苯 - 丙樹脂形成銨鹽結構，使得水性樹脂可以溶於水中起到親水性與親油性乳化液的雙重作用；第二步驟中（研究內常用於步驟 B），加入丙烯酸酯與甲基丙烯酸等系列多重單體配比組合進行自由基共聚。所得之水性樹脂配方將具有較高的 T_g 值，但不影響低溫成

膜性能之效果。本預混合之多重水性樹脂配方將具有硬度高、耐磨性佳、密著性好、低溫成膜性效果強、耐水性和耐化學性（耐酸，鹼，鹽，溶劑和其他化學物質的能力）之性能優異等表現，應用上僅用水或氨水做為稀釋劑，因此可以有效降低與減少生產與使用過程中的污染。

玻璃轉移溫度（Glass Transition Temperature, T_g ）：指無定形聚合物（相對結晶型聚合物而言，包括線形、支鏈形及交聯型聚合物）由高彈態（橡膠態）向玻璃態轉變時的溫度，也是聚合物中大分子鏈段開始運動的最低溫度。

（三）、水性油墨搭配助劑簡述

水性油墨所用助劑主要有分散劑、慢乾劑、消泡劑、成膜劑、增稠劑、濕潤劑與流平劑。其中消泡劑是水性油墨製造過

表 2-1-2：水性油墨成分分類、詳細成分、配比與簡易說明

主要成分分類	詳細成分	重量百分比 %	簡易說明
奈米水性色漿		50%-60%	
水性樹脂			
	HAPDR-II	20%-40%	接著 / 密著性
	HAPDR-III		接著 / 密著性
	SAPDR-II	5%-20%	提升抗刮性
	ASMSP-IV		密著性
	HDOPE-I	4%	爽滑度
助劑			
慢乾劑	甲基矽酸鉀	0.5-0.6%	
消泡劑 (D-N8)	聚醚矽氧烷的化合物	0.5-0.6%	
成膜劑 A-Type	非離子界面活性劑	1%-2%	
成膜劑 B-Type	非離子界面活性劑		
成膜劑 C-Type	2-氨基-2-甲基-1-丙醇, 2-甲基氨基-2-甲基-1-丙醇, 水	0.8%-1%	亦可作為緩乾劑
增稠劑 TW- 825	乙二醇丁醚, 乙二醇苯醚, 聚氨酯樹脂, 水	0.2%	
濕潤劑 (TMDD)	2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇	0.9%-2%	
流平劑			
稀釋劑			
純水		5%-6%	
氨水	NH ₄ OH	依需求適性添加	

程中必加的一種助劑。在水性油墨製造及印刷過程中，當水性油墨黏度過高、pH 值偏低、印刷速度較快和印刷技術人員加水過多時，都容易產生氣泡（辛秀蘭、2012）。精密配比使用分散劑、成膜劑、增稠劑、濕潤劑與流平劑等助劑可改善水性

油墨的弱點並提高其性能。

（四）、自行製備環保水性油墨主要成分組成介紹 - 水性樹脂

主要成分分析將區分三個區塊，奈米水性色漿、水性樹脂、助劑與稀釋劑等。如表 2-1-2。

表 2-1-3：巴斯夫 Joncryl® 系列樹脂介紹

BASF JONCRYL® 系列水性油墨樹脂							
苯丙樹脂	外觀 (顆粒)	固含量 %	分子量	酸值	Tg (°C)	軟化點 (°C)	基本性能
67	透明 固體	98.6	13000	213	73	143	高分子量固體樹脂，用於顏料分散和水墨，同時適用於銅箔基板墨。
586	透明 固體	99.3	4600	108	60	115	低分子量，低酸值固體樹脂，適用於抗鹼性水墨，上光油和水性噴墨。
611	透明 固體	99.8	8100	53	50	112	中分子量固體樹脂，適用於高光澤溶劑墨和上光油。
HPD 671	透明 固體	99.6	17250	214	128	173	高分子量固體樹脂，用於顏料分散和水墨，並具有極佳的粘度穩定性。適用於紅色顏料，並具有耐酒精性。
678	透明 固體	98.7	8600	215	85	165	中分子量固體樹脂，適用於顏料分散，水墨和上光油。
682	透明 固體	99.5	1700	238	56	105	低分子量固體樹脂，適用於高光澤上光油。
ECO 684	透明 固體	99.5	2000	243	88	122	低分子量固體樹脂，適用於高光澤上光油，不含醇醚且低 VOC。
690	透明 固體	98.5	16500	240	102	155	高分子量固體樹脂，具高光澤，清澈和卓越的展色力。
HPD 696	透明 固體	98.9	16000	220	88	155	高分子量固體樹脂，具高光澤，清澈和卓越的展色力，粘度穩定性佳。
HPD 71	透明 溶液	99.6	17250	214	128	173	省略合成溶解過程等步驟，提升合成的穩定性，所有基本性能與 HPD 671 相同。
HPD 96	透明 溶液	34	16000	220	88	155	省略合成溶解過程等步驟，提升合成的穩定性，所有基本性能與 HPD 696 相同。

1、水性油墨主劑中水性樹脂的選擇

產業界目前常用系列水性樹脂品牌為巴斯夫 (BASF)、日本 T&K TOKA CO., LTD. 株式會社、Rohm and Haas 公司、HENKEL Germany 公司、Lawter, part of Harima Chemicals Group、Hanwha Chemical Corporation 等等。本研究選用的水性樹脂是以巴斯夫 Joncryl® 系列為主要原料 (BASF-Product Selection Guide, Printing &

Packaging Industry, 2018)，詳細介紹整理如表 2-1-3。

2、單體的選擇

水性油墨的開發若僅使用單一丙烯酸單體，經聚合而製備而成的樹脂往往不能滿足油墨性能的要求，因而在實際應用中都是採用多種不同性質的單體進行共聚，根據性能要求不同，選擇合適的單體與配比，才能製出性能優良的墨膜 (辛秀蘭，

表 2-1-4：丙烯酸與酸酯系作用功能介紹

單體名稱	作用	單體名稱	作用
丙烯酸乙酯	柔軟性好 成膜性佳 (軟單體)	甲基丙烯酸 2-乙基己酯	交聯
丙烯酸正丁酯		丙烯酸胺	
丙烯酸 2-乙基己酯 2-Ethylhexyl acrylate		N-丁氧基甲基丙烯酸胺	
甲基丙烯酸乙酯		甲基丙烯酸-β-羥丙酯	
甲基丙烯酸丁酯		甲基丙烯酸縮水甘油酯	
甲基丙烯酸甲酯	提高硬度 (硬單體)	丙烯酸	提供水溶性酸值
苯乙烯		順丁烯二酸酐	
乙基基甲苯		亞甲基丁二酸	
丙烯腈			

2012)。關於印刷與塗料業界常用單體對聚合物所提供的主要作用見表 2-1-4。

3、水性樹脂的製備

預將製備如下表 2-1-5 水性樹脂清單與簡易功能說明：

(1)、HAPDR-II

簡易功能說明：提升接著與密著性。

合成步驟如下：

步驟 A、在反應釜中加入 Tg 為 88°C 與

分子量 16000。此苯乙烯 - 丙烯酸樹脂係為高性能顏料分散樹脂，搭配胺水 (Allylamine、 C_3H_7N 、CAS# 107-11-9)，加入純水，攪拌至完全溶解，升溫至 85°C，得體系 α -HII (表 2-1-6)。

步驟 B、將苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸正丁酯 (6.8 : 1 : 1.7 : 4.47) 混合均勻，以 3 小時緩慢滴加到體系 α -HII 中，同時將溶有過

表 2-1-5：水性樹脂製備清單

水性樹脂製備	配方品名	簡易功能說明
1	HAPDR-II	接著 / 密著性
2	HAPDR-III	接著 / 密著性
3	SAPDR-II	提升抗刮性
4	ASMS-IV	密著性
5	HDOPE-I	白色色漿專用乳液

表 2-1-6：HPDR-II、A 步驟成分混合比例

成分	混合比例	Tg
苯 - 丙分散樹脂 (16000)	20	88°C
Allylamine	1	
純水	96.325	

表 2-1-7：HPDR-II、B 步驟成分混合比例

成分	混合比例	簡易說明
苯乙烯 (Styrene Monomer, St)	6.8	硬單體
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	1	硬單體
甲基丙烯酸正丁酯 (BMA)	1.7	偏硬單體，但有柔軟性
丙烯酸正丁酯 (BA)	4.47	軟單體
甲基丙烯酸 (MAA)	0.137	總單體量 2%-5%

表 2-1-8：過硫酸銨引發劑

名稱	化學式	簡易說明
過硫酸銨	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	白色晶體，易溶於水，在溫水中溶解度增大，在水溶液中能水解成硫酸氫銨和過氧化氫。

硫酸銨 (表 2-1-8) 的水作為引發劑並以 3 小時均速滴加到體系 α -HII 中，得體系 β -HII (表 2-1-7)。

步驟 C、將體系 β -HII 升溫至 90°C，保溫 1.5 小時，降溫至室溫 (24±2°C)，調整 pH 值至 8 左右，即可過濾出料。

BASF Joncryl® 苯乙烯 - 丙烯酸樹脂介紹

係為高性能顏料分散樹脂，高分子量固體樹脂，具高光澤，清澈和卓越的展色力，黏度穩定性佳。

建議標準混合程序：

步驟 A、加入熱水 (80°C)，可適時添加助溶劑、氨水或其他所需物質在裝有高速分散攪拌的有蓋容器中攪拌均勻。

步驟 B、開始攪拌並加入 BASF Joncryl® 苯乙烯 - 丙烯酸樹脂，以防止形成塊狀物或球狀物。以中速攪拌直至溶解。

步驟 C、冷卻並檢查 pH 值。用氨水或胺調節 pH 至 8 左右。

混合過程中必須採取預防措施，以防止樹脂切割過程中氨的損失。氨的顯著損

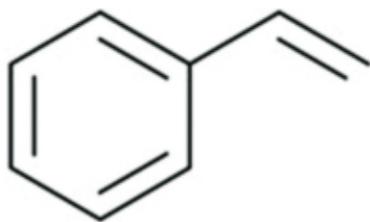


圖 2-1-2：苯乙烯結構式

失可導致溶液中的 pH 值降低，甚至導致樹脂無法完全溶解。

B、HPDR-II 應用單體介紹

本研究除了使用苯乙烯單體外，亦使用丙烯酸系與丙烯酸酯單體 (Acrylate monomer) 為：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸。

(A)、苯乙烯 (簡稱 St)，其化學式為 C_8H_8 ，結構式如圖 2-1-2。

(B)、甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate, MMA)，是一種有機物，結構式為 $CH_2=C(CH_3)COOCH_3$ ，無色液體，是將甲基丙烯酸 (MAA) 甲醇酯化形成的，它是生產透明塑料聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的單體。MMA 屬於硬單體 (T_g 值為 $105^\circ C$)，在油墨體系中提升塗層硬度、耐磨性、耐水性與透明性。

(C)、丙烯酸正丁酯 (Butyl acrylate, BA)，分子式為 $C_7H_{12}O_2$ ，其結構式 $CH_2CHCOO(CH_2)_3CH_3$ ，丙烯酸正丁酯主要用作有機合成中間體、黏合劑與乳化劑。BA 本質屬於軟單體 (T_g 在 $-54^\circ C$)，在油墨體系種賦予塗層柔韌度與成膜性。

(D)、甲基丙烯酸正丁酯 (N-Butyl Methacrylate, BMA)，主要用途是製造丙烯酸酯溶劑型和乳液型膠黏劑的單體；也用於製造丙烯酸酯類聚合物和共聚物；還用作多種工業產品的乳化劑、整理劑、添加劑和黏合劑等。甲基丙烯酸丁酯的分子式為 $C_8H_{14}O_2$ ，其結構式 $CH_2C(CH_3)COO(CH_2)_3CH_3$ 。BMA 偏硬單體 (T_g 為 $20^\circ C$)，在油墨體系中提高塗層良好的附著性、耐光性且氣味低，毒性小。

(E)、甲基丙烯酸 (MAA) 單體，其分子式為 $C_4H_6O_2$ ，結構式 $H_2C=C(CH_3)COOH$ ，主要在改善聚合過程的穩定性，使合成後的樹脂具有機械穩定性與儲存穩定性，由於 MAA 屬於親水性單體，極性基團的導入，可以使聚合物側鏈帶有極性基團，可大大增加塗層與基材之間的附著力 (陳洪、彭萬喜、鄭和平，2007)。

(2)、HAPDR-III

簡易功能說明：提升接著與密著性。

合成步驟如下：

步驟 A、在反應釜中加入加入 T_g 為 $88^\circ C$ 與分子量 16000，搭配胺水 (Allylamine、 C_3H_7N 、CAS# 107-11-9)，並加入純水，攪拌至完全溶解，升溫至 $85^\circ C$ ，得體系 α -HIII (表 2-1-9)。

步驟 B、將苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯 (2:2:3:3) 混合均勻，在以 3 小時緩慢

表 2-1-9：HPDR-III、A 步驟成分混合比例

成分	混合比例	
苯 - 丙分散樹脂 (16000)	20	
Allylamine	1	
純水	96.325	

表 2-1-10：HPDR-III、B 步驟成分混合比例

成分	混合比例	簡易說明
苯乙烯	2	硬單體
甲基丙烯酸甲酯 (MMA)	2	硬單體
甲基丙烯酸正丁酯 (BMA)	3	偏硬單體，但有柔軟性
丙烯酸正丁酯 (BA)	3	軟單體

表 2-1-11：SAPDR-II、A 步驟混合比例

成分	混合比例	
苯 - 丙分散樹脂 (17250)	7.706	
Triallylamine	1	
純水	53.24	

滴加到體系 α -HIII 中，同時將溶有過硫酸銨 APS 的水亦以 3 小時均速滴加到體系 α -HIII 中，得體系 β -HIII。

步驟 C、將體系 β -HIII 升溫至 90°C，保溫 1.5 個小時，降溫至室溫，調整 Ph 值至 8 左右，即可過濾出料（表 2-1-10）。

(3)、SAPDR-II

簡易功能說明：提升抗刮性。

合成步驟如下：

步驟 A、在反應釜中加入高 Tg 與分子量 17250 苯乙烯 - 丙烯酸顏料分散樹脂，搭

配胺水（Triallylamine、C₉H₁₅N、CAS# 102-70-5），並加入純水，攪拌至完全溶解，升溫至 85°C，得體系 α -SII（表 2-1-11）。

步驟 B、將苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯（5：1：3：1.25）混合均勻，以 3 小時緩慢滴加到體系 α -SII 中，同時將溶有過硫酸銨（表 2-1-7）的水在 3h 滴加到體系 α -SII 中，得體系 β -SII（表 2-1-12）。

步驟 C、將體系 β -SII 升溫至 90°C，保溫 1.5 個小時，降溫至室溫，調整 Ph 值

表 2-1-12：SAPDR-II、B 步驟混合比例

成分	混合比例	簡易說明
苯乙烯	5	
甲基丙烯酸甲酯	1	
丙烯酸正丁酯	3	
甲基丙烯酸正丁酯	1.25	
甲基丙烯酸 (MAA)	0.021	總單體量 2%-3%

表 2-1-13：樹脂內丙烯酸成分與含量

Composition, Information on Ingredients (成分組成)		
Component	CAS#	wt%
Acrylic acid	79-10-7	>=0.3~<1.0%

表 2-1-14：α- 甲基苯 - 丙分散樹脂成分分析

Composition, Information on Ingredients (成分組成)		
Component	CAS#	wt%
Styrene-α-methyl styrene-Acrylic acid copolymer 苯乙烯 - α- 甲基苯乙烯 - 丙烯酸共聚物	52831-04-6	>98.5
Di (propylene glycol) monomethyl ether 二丙二醇單甲醚	34590-94-8	<1.5

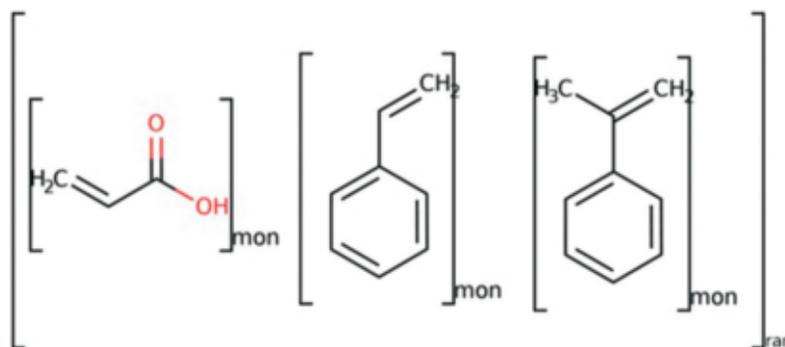


圖 2-1-3：苯乙烯 - α- 甲基苯乙烯 - 丙烯酸共聚物結構式

至 8 左右，過濾出料。

(A)、苯乙烯 - 丙烯酸顏料分散樹脂 (172500) 內含 CAS#79-10-7 $C_3H_4O_2$ ，丙烯酸，又稱壓克力酸 (表 2-1-13)，是最簡單的不飽和羧酸，由一個乙烯基和一個羧基組成。純的丙烯酸是無色澄清液體，帶有特徵的刺激性氣味。它可與水、醇、醚和氯仿互溶，是由從煉油廠得到的丙烯製備的。丙烯酸可發生羧酸的特徵反應，與醇反應也可得到相應的酯類。最常見的丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸-2-乙基己酯 (維基百科)。

(4)、ASMSP-IV

苯乙烯 - α -甲基苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 (CAS# 52831-04-6) 其光澤優良，顏料分散性極好，油墨轉移性和印刷性優異，適合高黏度油墨，沒有黃化現象和粘黏現象，具有良好的相容性，易溶於酒精，酯，酮類溶劑，泡沫少，情成分分析如表 2-1-14，圖 2-1-3 為苯乙烯 - α -甲基苯乙烯 - 丙烯酸共聚物結構式以及圖 2-1-4 二丙二醇單甲醚結構式。

簡易功能說明：提升密著性。

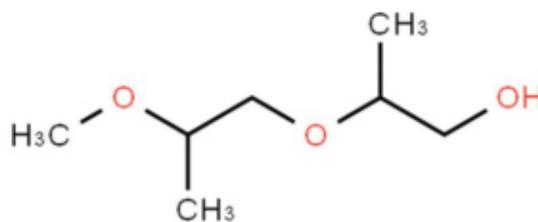


圖 2-1-4：二丙二醇單甲醚結構式

合成步驟如下：

步驟 A、在反應釜中加入 (Acrylic acid styrene α -methyl styrene polymer- 丙烯酸 苯乙烯 α -甲基苯乙烯聚合物並含有 Dipropylene glycol monomethyl ether- 二丙二醇單甲醚) α -甲基苯 - 丙分散樹脂其 Tg 為 117°C 與分子量為 12800 (表 2-1-13)，搭配胺水 (Dililylamine、 $C_6H_{11}N$ 、CAS# 124-02-7)，並加入純水，攪拌至完全溶解，升溫至 85°C，得體系 α -AIV (表 2-1-15)。

步驟 B、將苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯 (0.5 : 0.5 : 4.5 : 4.5) 混合均勻，以 3 小時緩慢滴加到體系 α -AIV 中，同時將溶有過硫酸銨 (表 2-1-7) 的水亦以 3 小時均速滴加到體系 α -AIV 中，得體系 β -AIV (表

表 2-1-15：ASMSP-IV、A 步驟混合比例

成分	混合比例	
α -甲基苯-丙分散樹脂 (12800)	10.22	
Dililylamine	1	
純水	89.075	

表 2-1-16：ASMSP-IV、B 步驟混合比例

成分	混合比例	
苯乙烯	5.125	
甲基丙烯酸甲酯	1	
丙烯酸正丁酯	2.75	
甲基丙烯酸正丁酯	4.5	
甲基丙烯酸 (MAA)	0.02	總單體量 2%-3%

表 2-1-17：HDOPE-I 組成物成分分析

名稱	分子式	CAS#
高密度氧化聚乙烯均聚物 (Polyethylene Oxidized)	$C_{51}H_{102}O_{21}Si_2$	68441-17-8
乙烯 - 丙烯酸共聚物 (Ethylene-acrylic acid copolymer)	$(CH_2CH_2)_x [CH_2CH(CO_2H)]_y$ $C_{15}H_{24}O_6$	9010-77-9
丙烯酸 (Acrylic acid)	$C_3H_4O_2$	79-10-7
脂肪醇聚氧乙烯醚非離子介面活性劑 (Poly(oxy-1,2-ethanediyl), a-isotridecyl-w-hydroxy-)	$(C_2H_4O)_n C_{13}H_{28}O$	9043-30-5

2-1-16)。

步驟 C、將體系 β -AIV 升溫至 90°C，保溫 1.5 個小時，降溫至室溫，調整 Ph 值至 8 左右，即可過濾出料。

根據美國環保局 (USEPA)，對於苯乙烯 - α - 甲基苯乙烯 - 丙烯酸共聚物 (CAS# 52831-04-6) 於 2015 年 11 月 18 日根據聯邦食品，藥品和化妝品法案 (FFDCA) 通過豁免公差要求，該法規無需為食品或飼料商品中的聚合物殘留物確定最大允許含量 (Federal Register、Vol. 80、No. 222，2015)。

(5)、HDOPE-I

HDOPE-I 乳液組成物係利用高密度氧化聚乙烯均聚物、乙烯 - 丙烯酸共聚物、脂肪醇聚氧乙烯醚非離子介面活性劑與純水共拌混合而成其產物。表 2-1-17 為 HDOPE-I 組成物成分分析。

合成步驟如下：

步驟 A、在高壓乳化釜中，加入高密度氧化聚乙烯均聚物、乙烯 - 丙烯酸共聚物 (Ethylene-acrylic acid copolymer)，結構式如圖 2-1-5，以及脂肪醇聚氧乙烯醚非離子介面活性劑 (2 : 1 : 0.6) 混合均勻，同時加熱至 130°C \pm 10°C，使所有物料完全溶解，緩慢加入相對於溶解後混合物 2.5 倍

表 2-1-18：HDOPE-I、A 步驟混合比例

成分	混合比例	簡易說明
高密度氧化聚乙烯均聚物	2	
乙烯 - 丙烯酸共聚物	1	
脂肪醇聚氧乙烯醚非離子介面活性劑	0.6	
純水	6.4	大於固含量 60% 以上

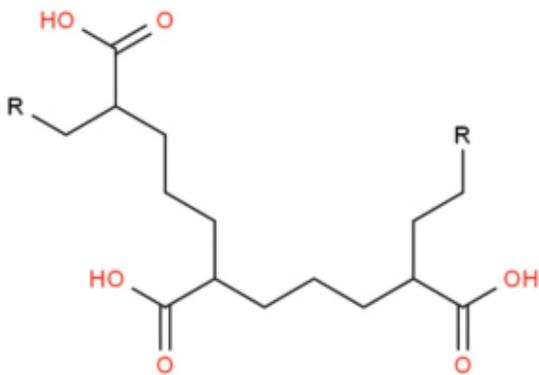


圖 2-1-5：乙烯 - 丙烯酸共聚物結構式

圖 2-1-6：是 HDOPE-I 外觀圖
(圖片來源：本研究提供)

90°C 熱水，同時以 2000RPM 高速攪拌，保溫 1 小時後迅速冷卻，再經攪拌均勻後出料，可得到 HDOPE-I 該產品（表 2-1-18），圖 2-1-6 是 HDOPE-I 外觀圖。

(五)、自行製備環保水性油墨主要成分組成介紹 - 奈米水性色漿

1、奈米材料在油墨中的應用

奈米材料是 20 世紀 80 年代研究開發的新興材料，儘管對其研究的理論手段還不成熟，但作為功能材料，由於它與傳統的固體材料相比具有許多特殊性能，所以備受矚目，被譽為 21 世紀的新材料（金養智、2018）。

奈米材料中的粒子是指粒子粒徑在 1~100nm 的微粒，粒子尺寸大小介於微觀與宏觀之間，其結構既不同於單個原子，也不同於普通固體粉末微粒。由於奈米粒子的尺寸小，比表面積大，故其表面的原子數占總原子數的比例遠遠高於普通材料，而且奈米粒子表面的原子多呈無序的排列，這種結構使奈米粒子具有表面效應、體積效應、量子尺寸效應、宏觀量子隧道效應。正是這些效應使奈米粒子具有與普通材料所不同的可貴的特殊性質。目前用於油墨中的奈米材料是指奈米級水性

表 2-1-19：為部分商品化奈米粒子的性能和應用特性。

奈米粒子	莫氏硬度	折射率	在油墨中的特性
SiO ₂	7	1.47	耐刮傷性、耐磨性、紫外線屏蔽性
Al ₂ O ₃	9	1.72	耐刮傷性、耐磨性、紫外線屏蔽性
ZrO	7	2.17	耐刮傷性、耐磨性、紫外線屏蔽性
ZnO	4.5	2.01	紫外屏蔽性、抗菌性、其它
CaCO ₃	3	1.49 和 1.66	力學性能、增白
TiO ₂	6.0-6.5	2.7	紫外線屏蔽性、抗菌性、遮蓋力

色漿與顏料和有機 - 無機奈米複合材料。

本研究主要係應用奈米級水性色漿，將不敘述有關有機 - 無機奈米複合材料的製備與方法。

由於奈米粒子比表面積很大，故其表面能高，處於熱力學非穩定狀態，極易聚集成團，從而影響奈米粒子的實際應用效果。同時，奈米粒子往往是親水疏油的，呈強極性，在有機介質中難以均勻分散，與基料之間沒有結合力，造成界面缺陷，從而導致材料性能下降。因此，要將奈米級填料用於油墨中，需要先對奈米級填料粒子進行表面改性。常用的改性方法有：

(1)、在奈米粒子表面均勻包覆一層其他物質的膜，從而使粒子表面發生變化。

(2)、採用有機助劑（如矽烷偶聯劑、鈦酸酯偶聯劑等）或硬脂酸、有機矽等表面改性劑，通過在粒子表面發生化學吸附或化學反應進行改性。

(3)、利用電暈放電、紫外線、等離

子、放射線等高能量手段對奈米粒子表面進行改性。

目前，製備常用奈米粒子的技術已日趨成熟，如奈米 SiO₂、奈米 CaCO₃、奈米 Al₂O₃、奈米 TiO₂、奈米 ZnO、奈米 SnO₂ 等都已商品化。將這些奈米粒子應用於油墨的研究工作也取得了長足進展。為了使奈米粒子能均勻穩定地分散在油墨的基料中，必須在強剪切力作用下，用高速分散機進行分散，也有用超音波進行分散。

研究表明借助於傳統的油墨製備技術，添加奈米材料，以製備奈米改性油墨，可以改善提高油墨的耐磨性、奈刮傷性、觸變性、硬度、強度、光澤等性能，還能賦予油墨層紫外線屏蔽性、抗菌性、光催化性、抗老化性、耐污自清潔性、吸波隱身等特殊性能。因此，奈米改性油墨的生產為提高油墨性能和賦予其特殊功能並開闢了一條新途徑，已成為油墨行業發展的一個新方向（金養智、2018）。表

表 2-1-20：Venator 柔性包裝油墨級鈦白粉

型號	功能說明
RDI-S	是優質的金紅石型油墨級鈦白粉，不僅用於包裝油墨裡，還被廣泛應用於各種高品質，高光澤和高遮蓋力的油墨中。
RDE2	是金紅石型鈦白粉，可於複合印和裡印油墨體系。
RDO	在水性和油性配方體系中均具有以下特點：極好的分散性，快速的潤濕性以及低樹脂需求量。
RDDI	是金紅石型鈦白粉，可於平光體系和裡印體系，遮蓋力優異。
TR93	是金紅石型鈦白粉，超耐候，高光、高遮蓋、分散性好、低吸油量。
R-HD2	是金紅石型鈦白粉，高著色力、良好的分散性和中性底色。
RXL	是金紅石型鈦白粉，高遮蓋力。
Blanc Fixe Micro	優質的填料，節省顏料用料，降低成本，提高展現力，提高漆膜流平性，耐腐蝕性能，無臭雞蛋味。

2-1-19 為部分商品化奈米粒子的性能和應用特性。

2、奈米水性色漿製備

本研究係以白色基底為實施案例，在柔性包裝（flexible packaging）領域裡，白墨的性能和品質穩定性對圖像印刷來說，至關重要。白墨應具備足夠的遮蓋力以滿足高品質的彩色印刷製程。Venator 鈦白粉可完全滿足柔性包裝白墨的要求，是全球柔性包裝油墨用鈦白粉市場上的領導者。Venator 有多種柔性包裝油墨級鈦白粉可供選擇（表 2-1-20）為 Venator 多款柔性包裝油墨級鈦白粉型號供業界選擇與應用）：

Titanium Dioxide (TiO₂)、二氧化鈦，俗稱鈦白粉。目前常用製程有氯化法與硫酸法，兩種製程皆能生產銳鈦型（Anatase）

與金紅石型（Rutile）鈦白粉，以滿足各種不同產業需求。

鈦白粉選材本研究係以 VENATOR 鈦白粉塗料等級的 RDI-S 系列，經驗證該原料擁以下獨特優勢：

- (1) 粒徑均勻，幾乎都在 1.0um。
 - (2) 粒徑集中（沒有大顆粒），高光澤及易分散。
 - (3) 使用高剪切力設備即可分散。
 - (4) 有效提昇單位生產量，節省生產時間。
 - (5) 可不需使用分散劑。
 - (6) 高遮蔽力、藍口色相與高光澤。
- (六)、自行製備環保水性油墨主要成分組成介紹 - 助劑

助劑（Additives or Assistants）是爲了

在生產製造、印刷應用和運輸儲存過程中完善油墨性能而使用的添加劑，亦是油墨中的輔助成分。它能提高油墨的物理性能，調整顏料和樹脂的比例，改變油墨的流動性，影響油墨的光亮度，調整油墨的黏度，改善油墨的印刷適性，提高印刷效果，確保油墨在生產、使用、運輸和儲存過程中性能的穩定（金養智、2018）。

本研究過程中係使用的助劑配方有分散劑、慢（緩）乾劑、消泡劑、成膜劑、增稠劑、濕潤劑等。

1、分散劑（Aqueous system pigment use Dispersing agent，水性體系顏料用）

顏料的分散是塗料製造技術的重要環節。將顏料研磨成細小的顆粒，均勻地分散到連續相中，以期得到一個穩定的懸浮體，故在塗料製備過程中常需加入分散劑。分散劑是一種能夠提高塗料分散體系穩定的介面活性物質。分散劑在塗料的貯存、塗裝操作、塗膜的形成、塗料的性能等方面有著重要作用。隨著塗料行業的發展及人們環境保護意識的提高，溶劑型塗料存在向大氣中揮發有機溶劑、嚴重污染大氣的缺點；水性塗料日益受到重視，相應地需要水性體系用顏料分散劑。然而傳統的分散劑，例如：無機物類分散劑（聚磷酸鹽、矽酸鹽），有機類分散劑（陽離子表面活性劑、陰離子表面活性劑、非離子表面活性劑）由於性能及對漆膜的影響等

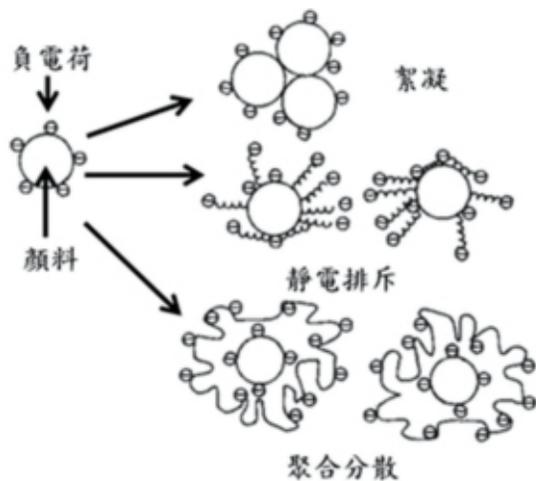


圖 2-1-7：分散粒子穩定化原理

原因，已經越來越多地被合成高分子類分散劑所取代。常見的水溶性高分子類分散劑有：聚丙烯酸鈉鹽、苯乙烯+（甲基）丙烯酸（酯）共聚物、丙烯酸+（甲基）丙烯酸酯共聚物等。這類分散劑的分散穩定性遠遠優於傳統的表面活性劑，因此水性體系中顏料的分散和水性體系顏料分散劑的合成倍受關注，分散機理見圖 2-1-7（王雲普、楊超、高敬民、劉漢功、田振坤，2006）。

本研究所使用的分散劑係為自行製備的奈米級氧化鈦（ TiO_2 ）專用分散劑，型號為 41K，如圖 2-1-8，針對奈米氧化鈦因粒徑小、易團聚等特性，該劑具有非常出眾的分散功能，可以使奈米顆粒得到足夠的作用力而相互分散，從而避免團聚，能夠製備出既穩定，低黏度和高濃度的奈米 TiO_2 分散性水性色漿。表 2-1-21 為 41K 規



圖 2-1-8：奈米級氧化鈦 (TiO₂) 專用分散劑
(圖片來源：本研究提供)

格與說明

產品規格特性：

- (1)、可以備製高奈米含量、低黏度的奈無機米材料水性色漿。
- (2)、阻止奈米顆粒二次團聚或絮凝，提高奈米水性色漿存儲穩定性。
- (3)、奈米水性色漿粒徑分布集中。
- (4)、本備製的分散劑完全不含 APEO 與 VOCs，完全屬於環保水性助劑。
- (5)、提高分散效率。

註：

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 是什麼？

烷基酚聚氧乙烯醚 (APEO) 是一種非離子表面活性劑，主要用於洗滌羊毛和皮革。另外，也被作為廣泛使用的乳化劑。烷基酚 (AP) 是 APEO 分解出來的一種副產物，在生產其他物質的過程中，扮演媒介的角色。AP 和 APEO 最典型的物質代表包括壬基酚聚氧乙烯醚 (NPEO)、辛基酚聚氧乙烯醚 (OPEO) 和壬基酚 (OP)。

潛在的健康危險：

毒理學特徵包括賀爾蒙破壞性質和水生生物毒性。AP 在環境中非常持久，且不可分解，在廢水處理和廢水排放到地下水過程中，構成潛在危機。

常見於：

APEO 的應用功能廣泛，例如：聚合物製造、紙漿、紙張、塗料、紡織品和皮革加工等。此外，AP 還被用於生產苯酚或甲醛樹脂。AP 和 APEO 還可能作為紡織品、皮革甚至塑料中的殘留物 (TÜV SÜD 大中華集團官網)。

2、慢 (緩) 乾劑 (Potassium Methyl Siliconate)

表 2-1-21：41K 規格與說明

規格	說明
外觀	淺黃色透明液體
成分	高分子聚合體
離子性	陰離子
液相型態	水溶性

表 2-1-22：Potassium Methyl Silicate

品名	分子式	分子量	特點
Potassium methyl silicate	$\text{CH}_3\text{K}_3\text{O}_3\text{Si}$	208.41	水可稀釋 無任何 VOCs

慢（緩）乾劑亦稱為阻滯劑，一般 Ph 在 5.5 左右。它能抑制及降低水墨的固化乾燥時間，防止表面結皮，對印刷速度過慢或因水墨乾燥過快而引起的髒版、糊版現象有一定的抑制作用。當水墨黏度過大，而不需要過量使用阻滯劑時，可用 1：1 的水稀釋後作用（趙秀萍、顧狷，2013）。本研究係使用慢乾劑為 CAS# 31795-24-1，Potassium Methyl Silicate 分子式（Molecular Formula）為 $\text{CH}_3\text{K}_3\text{O}_3\text{Si}$ 。定義在單位體積的重量百分比至少 50% 固含量助劑如表 2-1-22。

該助劑主要解決水性油墨因乾燥太快則會墨轉移不良，而造成印版滾筒之樹脂版上網點四周積墨，產生堵版現象，印痕邊沿泛起不規則紋路，甚至影響印版表面與印刷品質。慢乾劑應具有極強濕潤性，能有效調節降低油墨的乾燥速度。加入慢乾劑後油墨會增稠，Ph 值會降低，因此加入慢乾劑的同時要加入純水來控制油墨黏度與 Ph 值。本助劑此次配方使用比例為重量百分比約 0.5~0.6%。

3、成膜劑

從助成膜機理來看，成膜劑在成膜過

程中提供足夠的自由體積，以使聚合物粒子變形和聚合物分子鏈段擴散、纏繞而融合成連續的膜。根據自由體積理論，成膜助劑的用量可以通過公式估算。但是實際情況卻是，不同的成膜劑對同一乳液降低最低成膜溫度的能力是不同的，顯然成膜劑的其他性能也具有不可忽視的影響。應用實踐發現，成膜劑的水溶性、相容性和揮發性影響著成膜劑在塗料中的存在狀態、運動行為和使用效果。研究成膜劑的特性對乳液塗料的影響，對於深入細緻地認識和把握水性塗料的成膜過程，對於提高塗料成膜性能、減少成膜劑的用量、發展低 VOC 或零 VOC 等環保塗料將大有幫助（殷耀兵、陳小文、石成芬、官文超，2007）。

在水性塗料與油墨系統中其溶劑（稀釋劑）為水，聚合物粒子靠著乳化劑等作用穩定分散，而非溶解在水中，其成膜過程與一般的溶劑型塗料與油墨相比有著特殊性。

簡單說來，水性乳液的成膜過程主要可分為四個階段：水分揮發過程（乾燥）、粒子形變過程、分子鏈擴散過程與形成均

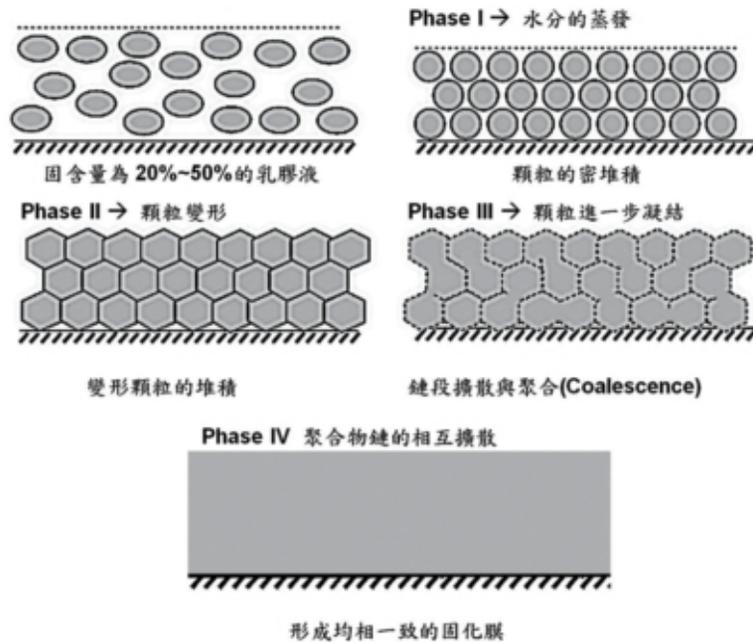


圖 2-1-9：水性系統成膜過程示意圖

相一致的固化膜，過程中沒有明顯的時間劃分（圖 2-1-9）。

Phase-I：水分揮發過程。該階段塗膜中含有大量的水，其揮發速率剛開始很快，隨著含量降低而降低。以本研究案例而言，一般連續性柔印機印刷完後，經烘箱段（5 米長）全區設定溫度在 75℃ 到 85℃，走機速在每分鐘 150~160 米時，即可完成 Phase-I 階段所需要素。

Phase-II：顆粒形變。粒子隨著水分揮發有序排列，相互堆積，在各種作用力下產生形變。

Phase-III：鏈段擴散。隨著粒子之間變形接觸，表面接觸概率增加。當粒子與粒

子間距離夠近，粒子獲得足夠能量時，將發生跨過分子邊界的鏈段運動。

Phase-IV：均相固化。鏈段運動史的分子相互擴散，形成機械性能良好的均一膜（陳雪蓮，2017）。

本配方之成膜劑係使用非離子界面活性劑（nonionic surface active agent），表 2-1-23 與圖 2-1-10 為非離子界面活性劑清單。

成膜助劑的概況與發展方向

水性塗料的成膜助劑又叫凝聚劑、聚結劑、成膜助溶劑或共溶劑，能夠對乳液中的聚合物粒子產生溶解和溶脹作用，使粒子在較低溫度下也能夠隨水分的揮發產

表 2-1-23：非離子界面活性劑清單

品名	非離子界面活性劑	單位參考用量
成膜劑 A Type 8129	Fatty alcohol polyglycol ethers	-
	Propylene glycol methyl ether	-
成膜劑 B Type 8189	Polyethyleneglycol coconut alcohol ether	-
	Dipropylene Glycol Monomethyl Ether	-
成膜劑 C Type 8109	DMEA (CH ₃) ₂ NCH ₂ CH ₂ OH	80%
	AMP (CH ₃) ₂ C(NH ₂)CH ₂ OH	10%
	NSC 147612 C ₅ H ₁₃ NO	5%
	純水	5%



圖 2-1-10：三款成膜劑液體圖示
(圖片來源：本研究提供)

生塑性流動和彈性變形而聚結成膜，但在成膜以後較短時間內又能揮發逸出，而不影響塗膜的玻璃化轉變溫度，高溫下塗膜不回粘。成膜助劑是分子量數百的溶解力極強的高沸點有機溶劑，多為醇類、醇酯類、醇醚類化合物，實際上成膜助劑是聚

合物的一種溶劑，在塗膜乾燥過程中，水分揮發後餘下的成膜助劑使聚合物微滴溶解並融合成連續的膜，成膜助劑除有溶解作用外，還會對聚合物起短暫的增塑作用，成膜助劑是一種可以揮發的暫時性增塑劑，能促進乳膠粒子的塑性流動和彈性變形，改善其聚結性，可在廣泛的施工溫度範圍內成膜。

儘管成膜助劑對乳膠漆與油墨的成膜有很大作用，但成膜助劑是有機溶劑，對環境是有影響的，所以發展的方向是往環境友好型的有效成膜助劑：

(1)、降低氣味

Coasol (同 DBE-IB 組成分僅在 wt% 混合比例不同)，DBE-IB (表 2-1-24 DBE-IB

表 2-1-24：DBE-IB 組成物

品名	化學摘要註冊登錄號	wt%
Diisobutyl Adipate 二異丁基己二酸酯	141-04-8	15
Diisobutyl Glutarate 二異丁基戊二酸酯	71195-64-7	58
Diisobutyl Succinate 二異丁基琥珀酸酯	925-06-4	27
Water	7732-18-5	0.05

組成物)，OptifilmEnhancer300（2，2，4-三甲基戊二醇異丁酯），TXIB（2，2，4-三甲基戊二醇異丁酯），TXIB 和 Texanol（2，2，4-三甲基-1，3 戊二醇單異丁酸酯，十二碳醇酯）的混合物都能降低氣味。儘管 TXIB 在降低最低成膜溫度 MFFT（Minimum Film Forming Temperature）和早期耐洗刷性稍差，但通過和 Texanol 的混用，能在這些方面得到改善。

（2）、降低揮發性有機物（VOCs）

多數成膜助劑是塗料 VOC 的重要組成部分，因此成膜助劑應該用得越少越好。選用成膜助劑要優先考慮不屬於 VOC 限制範圍，但揮發性不得太慢、成膜效率還要高的化合物。在歐洲，VOC 是指那些沸點等於或低於 250°C 的化學物質。沸點超過 250°C 的那些物質不歸入 VOC 的範疇，所以使成膜助劑向高沸點發展。如 Coasol、L u s o l v a n F B H、D B E - I B、OptifilmEnhancer300、二異丙醇己二酸酯。

（3）、低毒、安全、可接受的生物降

解性。

（4）、活性成膜助劑

丙烯酸雙環戊烯基氧乙基酯（DPOA）是不飽和的可聚合有機物，此種類均聚物的 $T_g=33^\circ\text{C}$ ，且無氣味。在較高 T_g 值的乳膠漆配方中，不需成膜助劑，而加 DPOA，並加入少量催乾劑，如鈷鹽。DPOA 就可降低成膜溫度，使乳膠漆在室溫成膜。但 DPOA 不揮發，不僅環境友好，而在催乾劑作用下進行氧化自由基聚合，增加了塗膜的硬度、抗黏性和亮度。因此，DPOA 被稱為活性成膜助劑（談涂君，2018）。

4、消泡劑（Defoamer）

這是一種能抑制、減少或消除油墨中氣泡的助劑。油墨在生產過程中，因攪拌、分散、研磨，難免會捲入空氣形成氣泡；在印刷過程中也會產生氣泡。氣泡的存在會影響墨層的光學性能，造成印刷質量下降，有礙美觀，因此必須加入消泡劑來消除氣泡（金養智，2018）。

消泡劑具有與油墨體系不相容性，高

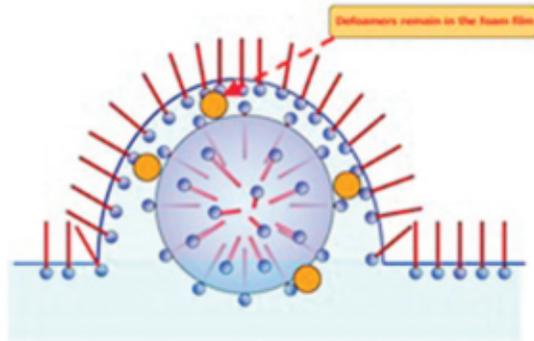


圖 2-1-11：消泡劑留存於泡膜內（黃色粒子）

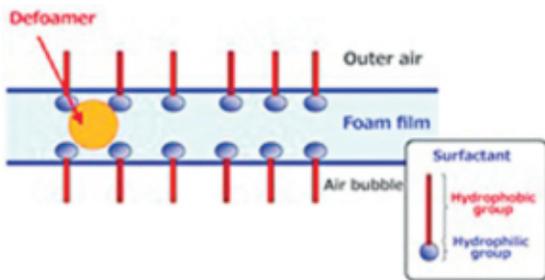


圖 2-1-12：消泡劑存在於薄膜間

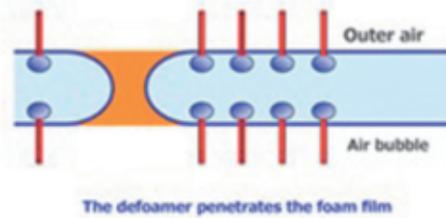


圖 2-1-13：消泡劑穿透泡膜

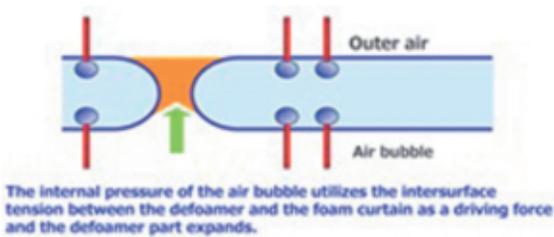


圖 2-1-14：借由氣泡內壓、消泡劑及氣泡薄膜三者的表面張力差使其成為驅動力，從而使消泡劑擴張

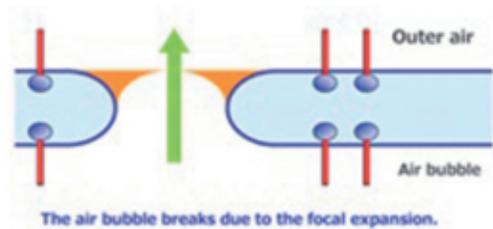


圖 2-1-15：經由消泡劑的擴張來破壞氣泡

（資料來源：日本聖諾普科有限公司官網

<https://www.sannopco.co.jp/eng/products/function/function1.php>）

度鋪展性以及低表面張力等特性。消泡劑加入油墨體系中後，能很快地分散成微小液滴，和使氣泡穩定的表面活性劑結合，並滲透到雙分子膜裡，快速鋪展，使雙分子膜彈性明顯降低，導致雙分子膜破裂；同時降低氣泡周圍液體的表面張力，使小氣泡匯集成大氣泡，最終使氣泡破裂。

配方中消泡劑係使用聚醚矽氧烷的化合物（Polyether siloxane compounds），屬於共聚反應生成聚醚改性有機化合物，消泡劑亦稱為泡沫控制添加劑其常用的作用機制如圖說明（圖 2-1-11、圖 2-1-12、圖 2-1-13、圖 2-1-14、圖 2-1-15）以及圖 2-1-16 液體外觀。

產業界水性基材（Water-Base）常用與可選擇泡沫控制添加劑有以下幾種：

聚矽氧烷：用氟改性聚矽氧烷架構導致所謂的氟矽氧烷以其非常低的表面張力和強的消泡性能而聞名。對於水性體系而

言其表面張力通常較高，因此可以使用範圍更加廣泛。

（1）、聚醚改性聚矽氧烷：是一個通過二甲基矽油在一定條件下與聚醚及其它組分進行共聚反應生成聚醚改性有機化合物，再選擇適當的乳化劑進行乳化，製成兼有有機矽特性和聚醚特性的穩定的高效消泡劑。可以說聚醚改性聚矽氧烷消泡劑是把聚醚和有機矽兩者的優點有機結合在一起的一種高效新型消泡劑，從而使自身具備強大的消泡效力，同時其耐熱性、抗剪切性及耐酸鹼鹽性能好，加之還具有無毒無味、貯藏穩定及使用方便等優點，因而被廣泛用在各種場合，特別是用於很多苛刻條件下的消泡需求（Zilibon Chemical Co., Ltd 官網，2018），如表 2-1-25 為聚醚矽氧烷系列品名成分說明。

（2）、礦物油：與溶劑型體系相反，礦物油在水性體系中的擴散足以作為泡沫控制添加劑。在疏水性顆粒的存在下，礦物油另外作為這些顆粒的載體，如疏水性二氧化矽或金屬皂。但使用芳香族礦物油將使塗料變黃，因此優選脂肪族礦物油較為洽當（出自：中聯邦消泡劑，2019）。

（3）、有機矽：二甲基聚矽氧烷和改性聚矽氧烷均可用作水基體系中的泡沫控制劑。需要考慮的重點是在塗料體系中加入此類泡沫控制添加劑。由於它們不溶於體系，因此需要良好分佈活性物質。這可



圖 2-1-16：消泡劑液體外觀
（圖片來源：本研究提供）

表 2-1-25：聚醚矽氧烷類品名成分說明

品名 (Hansa)	成分	含 Silica (SiO ₂)	活性力	建議用量
ADD 5097	聚醚矽氧烷	Yes	100%	0.5~1.0
ADD 5733	聚醚矽氧烷乳液	No	20%	0.3~1.0
ADD 5734	聚醚矽氧烷乳液	No	20%	0.3~1.0
ADD 5744	聚醚矽氧烷乳液	Yes	20%	0.3~1.0

表 2-1-26：是適合水性油墨的產品規格與應用說明 -I

品名 (Hansa)	外觀	應用範圍
ADD 5097	微黃色液體	適合印刷油墨、塗料及 UV，高效率的消泡劑，主要用於顏料研磨，與大都數的不同顏料和填充料有良好的相容性。由於它特別的組成，ADD 5097 對光澤沒有負衝擊。
ADD 5733	白色乳液	適合油漆及水性塗料，是一種極相容性、無乳化劑的消泡劑乳液，主要用於 let-down 步驟或在印刷加工做為加工助劑。產品沒有乳化劑，和因為沒有更進一步表面活性物質牽引（拖曳）進入配方，而導致失效或更一步泡沫穩定作用。
ADD 5734	白色乳液	適合油漆及水性塗料，是一種無乳化劑的有效消泡劑乳液，有良好的相容性，大部份應用於 let-down 步驟。由於它的組成，ADD 5734 也適合在高光澤配方應用。
ADD 5744	白色觸變性乳液	適合油漆及水性塗料，是一種長期穩定的消泡劑乳液，主要用在長 let-down 加工且高剪切力。除了在塗料配方應用，ADD 5744 也能用於印刷油墨和光油生產。

表 2-1-27：適合水性油墨的產品規格與應用說明 -II

品名 (Hansa)	應用說明
ADD 5097	特別適用於水性及 UV 硬化印刷油墨，亦適合加入研磨，極佳長效穩定性，防止製造及應用時起泡、微泡，不影響最終塗料的表面。特別適合強烈起泡性的印刷油墨，在水溶性、UV 硬化和印刷油墨極佳減少泡沫。
ADD 5733	無乳化劑的消泡劑，能於 let-down 時加入及用於備好使用噴漆，減少起泡性，很好相容性，適用於有顏色及透明配方。
ADD 5734	無乳化劑的消泡劑，能加入研磨及 let-down 加入，高有效性，極容易併加入，適用於有顏色及透明配方。
ADD 5744	可使用在有顏料及透明配方。在塗料、油漆中顯示極佳泡沫減少。長期穩定性，特別適用於研磨及 let-down 加入（要高剪切力分散）。

(安鋒實業股份有限公司官網)

http://www.twanfong.com/product/14_CHT/prod_14-7.html

表 2-1-28：Hi-Mar 水性消泡劑

產品	組成	外觀	性能
DAPRO® DF 665	破泡固體和聚矽氧烷	乳白色液體	易分散在水相中，適合苯丙乳液為主得塗料，柔版油墨中有很好的消泡效果。
DAPRO® DF 675	改質聚矽氧烷與醇類混合物	灰白色至灰黃色液體	可廣泛使用於水性聚氨酯和純丙乳液為主的塗料與油墨。

以通過混合速度和時間來控制，否則可能形成凹坑或影響消泡效率（出自：中聯邦消泡劑，2019）。

例如德國 CHT R. BEITHLICH 公司消泡劑產品是特別改性的有機矽氧烷，在很低的用量下還是有很好的消泡效果，有機改性 siloxane 中有加入 silica (SiO₂)，增加消泡性，表 2-1-26 與表 2-1-27 是適合水性油墨的產品規格與應用說明，特別建議用於高水份量稀釋配方中使用。

該產品有下列性質：

- (1)、無有機溶劑。
- (2)、適用初期及後續消泡。
- (3)、低用量即有高效率。
- (4)、容易應用，適用於研磨或後段添加。

- (5)、防止微泡、大微泡形成。

如表 2-1-28 Hi-Mar 水性消泡劑性能說明。

5、增稠劑 (Rheology Modifiers / Thickeners)

首先必須要瞭解 Rheology 是什麼？所謂 Rheology：流變學→液體的流動科學，

當一力量加到液體中，即會有一阻力形成，此即為黏度 (viscosity)。流變學有下列幾種情形。

(1)、Newtonian liquid：牛頓液體→當一剪切應力 (shear stress) 加到一液體時，液體的黏度保持恆常相同，即稱為牛頓液體（例如溶劑、水），如圖 2-1-17。

(2)、Pseudo plastic liquid：假塑性液體→當剪切力增加時，液體黏度也會跟隨減少。剪切應力移開後，液體黏度回到原來黏度，此為假塑性液體（例如乳化聚合物），圖 2-1-18。

(3)、Thixotropic liquid：觸變性液體（搖變性）→當剪切應力加到液體時，液體

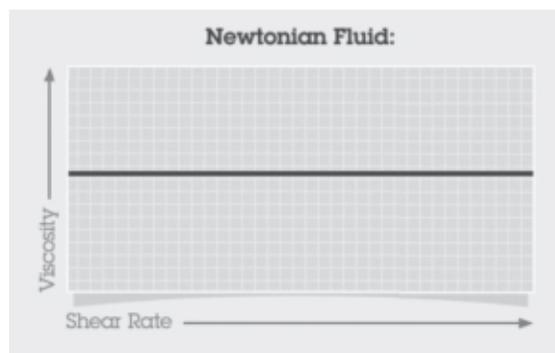


圖 2-1-17：牛頓液體

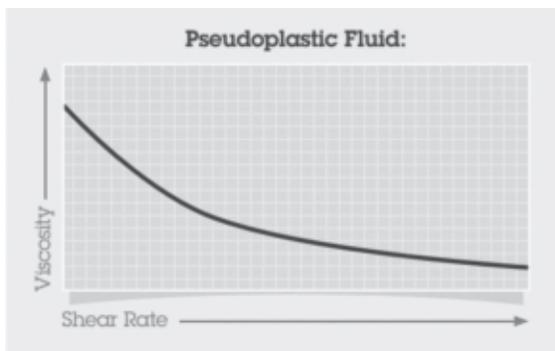


圖 2-1-18：假塑性液體

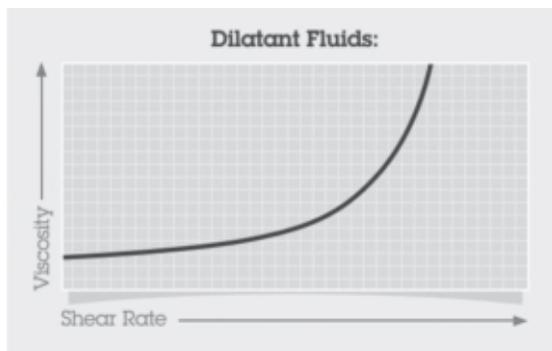


圖 2-1-20：膨脹型

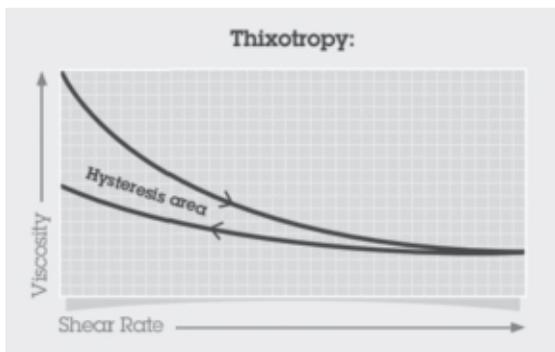


圖 2-1-19：觸變性液體

黏度減少，剪切應力移開後，黏度逐漸回收（復），此為觸變性液體（例如不滴落塗料），圖 2-1-19。

(4)、Dilatancy：膨脹型→膨脹型為觸變型的相對，當剪切應力增加時，黏度也跟著增加，即為膨脹型（Scott Bader、Thickeners + Rheology Guide），圖 2-1-20。

增稠劑常用學術名詞與單位說明：

(1)、剪切應力（Shear Stress）- 液體所經受的力與上板的面積成正比

定義為剪切應力， $\sigma = F / A = \text{Nm}^{-2} = \text{帕斯卡 (Pa)}$ 。

(2)、剪切速率（Shear Rate）- 係指施加於材料上剪應變的變化亦可說明為速度梯度或變化率層間經過相鄰層的速度變化。又如若流體在二片平行板中流動，一片平行板靜止，另一片則以等速，沿著和板子平行的方向移動（拖曳流動），其速率即為剪切速率， $\gamma = dv / dx = [\text{units} = \text{S}^{-1}]$

(3)、黏度（Viscosity）- 這在數學上表示為， $\eta = \text{剪切應力} / \text{剪切速率}$ 並且是測量值流體對流體的抵抗力 Pascal.second（Pa.s）是黏度的基本單位，但 Poise 或通常是厘泊（cp = Poise 的百分之一）使用和一個 cp 相當於一毫帕秒，毫帕秒。當引用黏度時剪切速率（或使用的測量方法 / 設備）應該與溫度一起說明進行了測量。

水性 PU 增稠劑特性與說明（表 2-1-29）：

(1)、TW-825 是一種聚醚型的聚氨酯樹脂溶液，專為水性塗料所設計的高效能 PU 增稠劑，適用於多種水性系統，例如：

表 2-1-29：TW-825，水性 PU 增稠劑特性與說明

品號	外觀	固含量	密度 (g/cm ³)	黏度 (cps)	Ph 值	溶解度
TW-825	透明到微黃液體	25 ± 1%	1.04 ± 0.02	450 ± 100 #63/30rpm	4.0-5.0	溶於水 / 二醇醚類混合物

表 2-1-30：水性 PU 流變劑特性與說明

品名	組成	外觀	固含量	比重
DeuRheo WT-108	聚醚聚氨脂	微黃色混濁黏稠液體	38-42%	1.02

黏度 (25°C)	溶解度
6000 Cp	溶於水 / 二醇醚類混合物

聚壓克力、苯乙烯壓克力、PVAC 共聚物、苯乙稀丁二烯共聚物。使用範圍很廣，從高光澤到平光塗料均可使用。

(2)、TW-825 對細菌分解有很好的阻力並可改進黏度的穩定性，因此可減少防腐劑的使用量。

(3)、TW-825 也可做為黏著劑用，它與乳液塗料中的黏合劑有很好相容性。TW-825 比 HEC 類增稠劑有更好的耐水解阻力及耐刮損阻力，也有較好的光澤度。

(4)、TW-825 可提供長效性的黏度穩定性、增加流動性及平坦性、改善塗料耐候性、增加中、高剪切力下黏度，有較高膜厚形成、減少滾輪潑濺的污跡、改善塗料耐候性。

(5)、該劑提供長效性的黏度穩定性，改善氣候的風化作用，減少對 PH 值的敏感性，更好的流變性，減少滾輪潑濺的

污跡（水性 PU 增稠劑 TW-825 規格書，2015）。

主要特性：

- (1)、提供長效性的黏度穩定性。
- (2)、改善氣候的風化作用。
- (3)、減少對 PH 值的敏感性。
- (4)、更好的流變性。
- (5)、減少滾輪潑濺的污跡。

另一水性 PU 流變劑可使用 DeuRheo WT-108，該劑詳細之特性與說明如表 2-1-30。

DeuRheo WT-108 主要特性：

- (1)、有效提高中剪黏度，觸變性較小。
- (2)、對塗膜耐水性，光澤影響小。
- (3)、抗輾塗飛濺、抗微生物降解、對 Ph 值不敏感。

6、濕潤劑 (Wetting agent) & 分散劑

表 2-1-31：TMDD 系列

品名	外觀	活性成分	Ph 值	比重
Dynol 604	淡黃透明液體	100%	6-8	0.974
Surfynol 104E	淡琥珀透明液體	100%	6-8	0.93
Surfynol 465	透明液體	100%	6-8	1.038

(Dispersant)

該劑主要是用於提高顏料色漿在油墨中懸浮穩定性的助劑。常用的助劑主要有天然高分子如卵磷脂，主要利用大豆卵磷脂的表面活性作用，縮短加熱時間，防止顏料沉澱，增加光亮度，避免分層，增大覆蓋和流平性、分散性、濕潤性（A+ 醫學百科，2014）。合成高分子如長鏈聚脂和氨基鹽，矽系與鈦系偶聯劑。

本研究係使用 TMDD (2,4,7,9- 四甲基-5- 癸炔-4,7- 二醇) 與 2,5,8,11- 四甲基-6- 十二炔-5,8- 二醇及其衍生物，如表 2-1-31 所示，其結構式如圖 2-1-21 以及外觀如圖 2-1-22 所示。該劑適用於高性能水性基材 (Water-Base) 系統，本身擁有超級低的 VOCs 含量與極不易產生泡沫的非離子表面活性劑。其特點是，當用於塗料、油墨、

黏著劑體系，不僅可降低平衡靜態和動態表面張力，還能夠顯著改善流動性和流平性，TMDD 表面活性劑很容易進入難以潤濕的底物表面而設計的系統，以獲得理想的高性能濕潤效果。由此可知，濕潤劑主要是降低體系的表面張力；分散劑吸附在顏料表面產生電荷斥力或空間位阻（又稱立體效應。主要是指分子中某些原子或基團彼此接近而引起的空間阻礙和偏離正常鍵角而引起的分子內的張力。），防止顏料色漿產生絮凝，使分散體系處於穩定狀態。濕潤劑和分散劑的作用有時很難區分，往往兼具濕潤與分散功能，故稱為濕

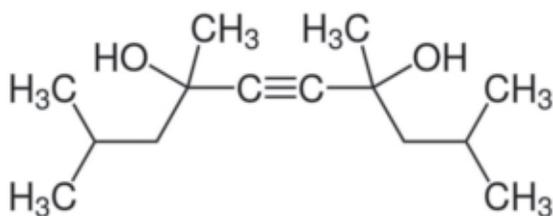


圖 2-1-21：TMDD 結構式

圖 2-1-22：TMDD 液體外觀
(圖片來源：本研究提供)

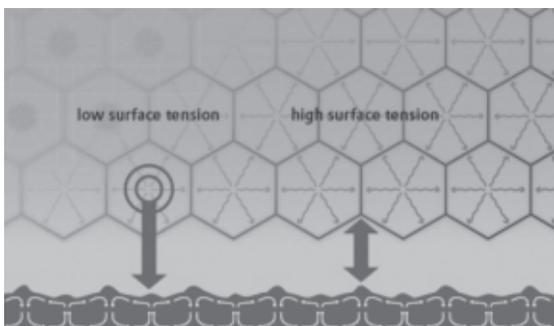


圖 2-1-23：貝納德漩渦示意圖



圖 2-1-24：表面紋理有和沒有添加流平劑的差異（橘皮）



圖 2-1-25：無流平劑的透明塗層（左）和添加改性矽氧烷流平劑的差異（右）



圖 2-1-26：可以用含聚矽氧烷之流平劑消除塗層凹坑

（資料來源：EVONIK INDUSTRIES, The Big TEGO, Products-Services-Data Sheets, The ultimate reference for the paint and coatings industry, 4th revised edition 2014）

潤分散劑（金養智，2018）。其典型的應用實例是印刷油墨、消泡劑或分散劑。由於其表面活性特性，TMDD 也被添加到農藥製劑中（維基百科）。

7、流平劑（Levelling agent）

本研究製備配方中所提及的流平劑為聚醚矽氧烷共聚物（Polyether siloxane copolymer），業界常稱流平劑或整平劑（Levelling agent），是目前最常用的表面助劑。該助劑可以防止貝納德漩渦的形成，如圖 2-1-23。所謂貝納德漩渦是在塗佈過程的表面溶劑會在揮發過程中氣、液相界面處表面張力快速升高，內部表面張力較低

的液體會快速流向表面而形成凸起，這就使得在乾燥與固化過程中產生不平坦或不規則的結果、引起橘皮、流掛、縮孔、針孔等現象。如圖 2-1-24、2-1-25、2-1-26 所示。流平劑內如有二甲基（-CH₃）含量且分子鏈達到一定長度將會增加表面爽滑效果可提升表面抗劃傷、抗黏以及易清潔等性能。

本流平劑目前應可使用畢克化學（BYK-A member of ALTANA）BYK-333、BYK-345、BYK-350 自行三液配比混成，

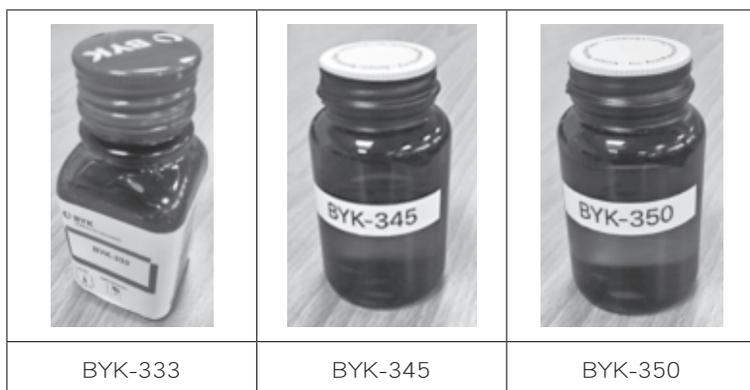


圖 2-1-27：BYK 三款添加劑
(圖片來源：本研究提供)

配方整體固含量以不超過 5% 為原則。

圖 2-1-25 即為三款添加劑。表 2-1-32 係市面上常用之平流劑作為研究參考。

(1)、BYK-333

聚醚改性二甲基聚矽氧烷共聚物表面助劑，用於無溶劑、溶劑型和水性塗料體系及印刷油墨，可強烈降低表面張力。優異的底材潤濕，防止縮孔並增加表面滑爽性。

(2)、BYK-345

為有機矽表面活性劑，用於水性塗料、印刷油墨和紙張塗料，強烈降低表面張力，此外良好的底材潤濕，不影響表面滑爽性。特別適用於助溶劑體系。

(3)、BYK-350

屬聚丙烯酸酯表面助劑，用於中等極性溶劑型塗料體系和印刷油墨，明顯改善流平性並增加光澤。用於烘烤體系和 UV 體系的多用途助劑。適合薄塗和厚塗。

這三款添加劑根據 BYK 公司所發行的食品接觸法規狀態 (Food Contact Regulatory Status Information) 皆可用於食品接觸應用場合。

二、說明此次柔版印刷機 (展色機) 應用與參數特性

(一)、柔版印刷簡述

1973 年 10 月因第四次中東戰爭的因素，導致石油輸出國組織 (OPEC) 為了打擊對手以色列及其支持以色列等國家，宣布石油禁運與暫停出口，造成油價上漲，當時原油價格從原先每桶不到三美元漲到接近 12 美元，因而導致全球爆發第一次石油危機，相關石油行業衍生產價格上漲，又因 VOCs 造成的大氣污染成為全球人類廣泛關注的全人類社會問題，美國於 1970 年成立了環境保護局 (EPA-Environmental Protection Agency)，藉與強

表 2-1-32：市面上常用之平流劑

廠商	品名	組成	適用範圍	添加量	使用方法
BYK 畢克化學（德）	BYK-333	聚醚改性二甲基矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.05~1.0%	任何階段添加
	BYK-345	改質聚矽氧烷	光硬化塗佈	0.05~0.5%	任何階段添加
	BYK-350	聚丙烯酸酯	光硬化塗佈	0.05~0.5%	任何階段添加
DOXA 德克薩化學	Doxflow 6057	聚醚改性聚二甲基矽氧烷	光硬化塗佈	0.05~1.0%	任何階段添加 可稀釋後加入
	Doxflow 6220N	丙烯酸酯聚二甲基矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.05~1.0%	任何階段添加 可稀釋後加入
	Doxflow 6250	丙烯酸酯聚二甲基矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.05~1.0%	任何階段添加 可稀釋後加入
德謙	488	改質聚矽氧烷	光硬化塗佈	0.1~0.5%	任何階段添加
BASF 巴斯夫（德）	Efka SL 3244	改質聚矽氧烷	UV 油墨 光硬化塗佈	0.2~1.0%	生產過程的最後階段添加
	Efka SL 3257	改質聚矽氧烷	水性油墨 光硬化塗佈	0.2~1.0%	生產過程的最後階段添加
	Efka SL 3258	改質聚矽氧烷	水性油墨 光硬化塗佈	0.2~1.0%	生產過程的最後階段添加
TEGO 迪高	Glide 432	聚醚矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.05~1.0%	可稀釋後加入
	Glide 435	聚醚矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.05~1.0%	可稀釋後加入
Eternal Materials 長興材料（台）	E4643	改質聚矽氧烷	水性油墨 光硬化塗佈	0.1~1.0%	生產過程的最後階段添加
	E4650T	丙烯酸酯矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.1~3.0%	可稀釋後加入
	E4656	丙烯酸酯矽氧烷共聚物	光硬化塗佈	0.1~3.0%	可稀釋後加入

制約束作為環境控管，之後各國為因應環境保護訂定了相關措施與辦法，以降低環境污染，印刷相關產業也開始重視尋求能代替溶劑型油墨的產品，水性油墨的應用得以延續與降低環境污染，雖說水性柔版印刷用油墨不是新油墨，也老早大量應用於製袋印刷上，不過現在用於水性樹脂卻

遠比以前有顯著的進步，不僅樹脂種類越來越多，而且促使了水性柔版油墨向多樣化，高檔化方向發展，從環境保護和節約石油的資源的角度看，其具有無毒、無刺激性、不燃、不爆的特點，註定了其廣闊的發展前途，柔版印刷技術是一門全新的應用學科，與其他印刷相比，柔版印刷發

展最快，這與其印刷原理有關（辛秀蘭，2012）。

1. 柔版印刷原理與特點

柔版印刷原理（Flexographic

printing），也曾被稱為橡皮凸版印刷或苯胺印刷（aniline ink），是一種直接凸版輪轉印刷方式（如圖 2-2-1 與圖 2-2-2）。

（二）、本次研究所使用之柔版印刷機

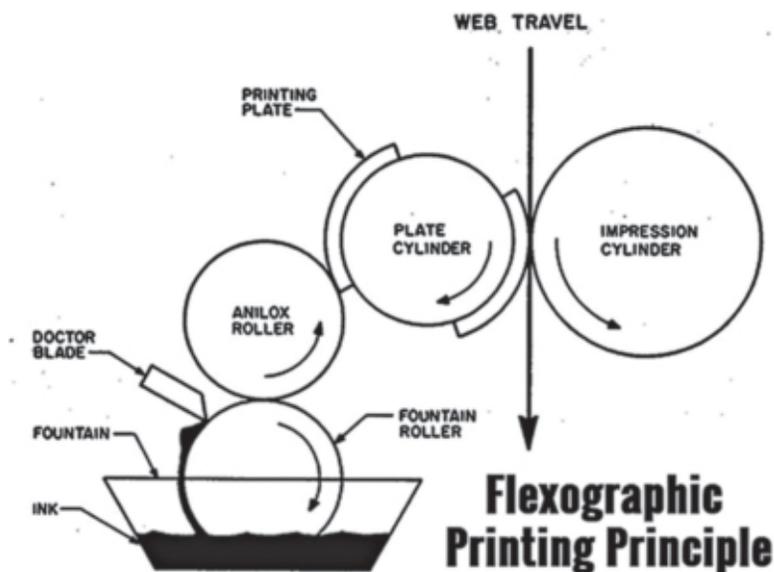


圖 2-2-1：柔版印刷原理

（資料來源：<https://www.uflexltd.com/blog/rotogravure-or-flexography/>）

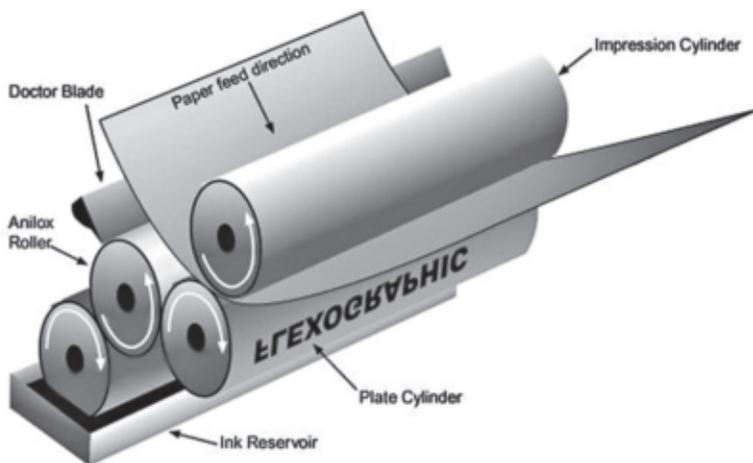


圖 2-2-2：柔版印刷示意圖

（資料來源：<https://www.prismpak.com/Printing-Options-s/103.htm>）



圖 2-2-3：彩邦 CB150-Y 柔版展色機

彩邦 CB150-Y 柔版展色機

適用對象：單色打樣（例如配色，測試等）

輸入電源：220V，50/60Hz

功率：300W

上墨方式：滴管滴墨

適用油墨：柔版水性油墨、UV 油墨、平版、凸版普通或 UV 水性油墨

打樣材料厚度：0.01-2mm（可彎材料）

打樣材料尺寸：150x200mm

適用打樣材料：紙，塑料薄膜，無紡布，餐巾紙，金銀卡紙等

版輥與網輥壓力：可土 1mm 調節，有刻度顯示壓力大小

版輥與壓印壓力：可土 1mm 調節，有刻度顯示壓力大小

印刷速度可調：10-60 米 / 分鐘

印刷面積：100x150mm

版材面積：120x165mm



LPI	400
BCM	4.5

圖 2-2-4：陶瓷網紋輥規格

（資料來源：本研究提供）

版材厚度：1.7mm 厚柔性版，背膠 0.3mm

陶瓷網輥規格：φ 70x140mm

陶瓷網輥線數：標配一支（可訂做 70-1200 線）

外型尺寸（長 x 寬 x 高）：525x525x450mm

儀器淨重：90KG

UV 固化裝置選配

儀器可塗佈、實色、網點圖案打樣

研究中所使用陶瓷網紋輥規格係使用 400 LPI、4.5 BCM 如圖 2-2-4 說明。

三、奈米研磨機（Buhler FPML PML-H/V）應用與參數特性

本研究係使用奈米級材料研磨分散設



圖 2-3-1：研究室奈米研磨機一角
(圖片來源：本研究提供)

備為瑞士 Buhler PML 型 (圖 2-3-1)，採用物理方法將粉體粒子由大變小 (top down) 至奈米化等要求，如機械球磨法等。此設備採用濕式分散研磨的方式，屬於分散 (Dispersing) 及研磨 (Grinding) 法。顧名思義，分散之定義為使奈米粉體被其所添加之溶劑、助劑、黏結劑、樹脂等包覆 (coating) 住，以便達到顆粒完全被分離 (separating)、潤濕 (wetting)、分佈 (distributing) 均勻及穩定 (stabilization) 之目的；研磨之定義即是利用剪切力 (shear force)、摩擦力或衝力 (impact force) 將粉體顆粒由大研磨成小顆粒。

在做奈米粉體分散或研磨時，因為於粉體尺度由大變小的過程中，凡得瓦爾力及布朗運動現象逐漸明顯且重要。所以，如何選擇適當之助劑以避免粉體再次凝聚，以及如何選擇適當的研磨機來控制研磨漿料溫度，降低或避免布朗運動之影

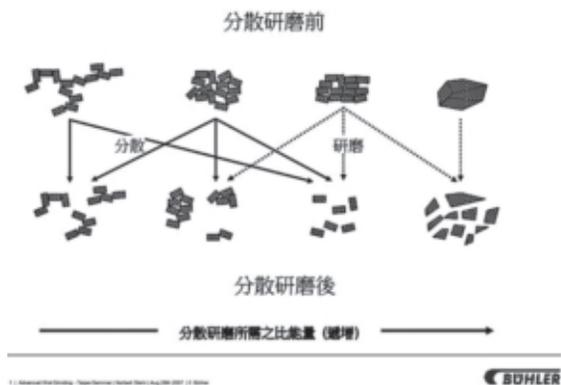


圖 2-3-2：分散研磨示意圖

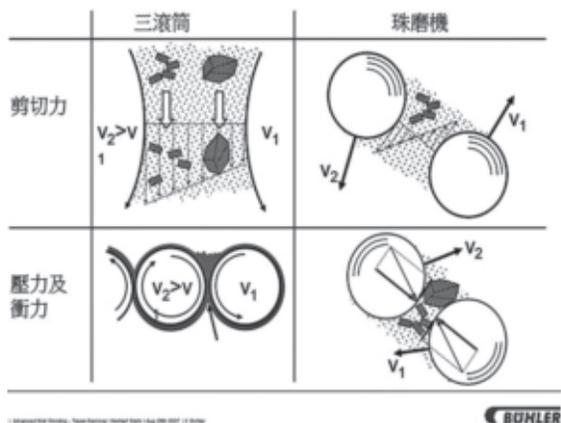


圖 2-3-3：濕式分散研磨之原理

響，將成為濕式研磨分散方法能否成功得到奈米級粉體之研磨及分散之關鍵技術。分散研磨之示意圖如圖 2-3-2 與圖 2-3-3 所示 (陳仁英、2014)。

本次研磨要求，為配合白色色漿要能達到一定的遮蔽效果與低透明度的基本要求，經驗法則告訴我們可以參考使用最密堆積 (Sphere Packing)，最密堆積是指在一定範圍內放入最多不重疊球體的方式，通常這些球的大小視為相同。堆積的範圍通

表 2-4-1：HD302 規格特性

型式	HD-302
馬力	DC220W
轉速	0 ~ 12000 rpm (轉鈕式轉速設定, 數字顯示轉速)
容量	0.1 ~ 5L
尺寸	Body-W146×D283×H423 mm Overall size-W330×D303×H540 mm

常是三維歐幾里得空間，不過有時也會對超過三維的歐式空間或非歐幾何空間進行討論。

常見的最密堆積問題通常是要求在一空間內放入最多的球體。此時，球體總體積占空間大小的比例稱為密度，科學家會利用演算法找出能使密度儘可能增大的方法。理論上，在三維空間內由相同球體所形成的最密堆積密度能到 74%。相較之下，隨機排列（例如隨意將幾顆球丟進箱子裡）的密度平均只有 64%（維基百科）。本次作法是利用兩種研磨分散液按照時間差將大小顆粒進行混拌以達到所需之遮蔽效果與低透明度。

最終得到最佳透明度數據為研磨時間 100 分鐘與 120 分鐘其重量百分比混合比例為 4：1，可得透明度小於 8%，承印物 CPP 原本未塗佈時的透明度為 90.05%。

四、小型高速攪拌機 HD302 規格、參數特性

本研究係使用實驗用均質機 HD302，其最大優勢是超高轉速可達 12000RPM，適合本研究開發油墨、塗料與助劑之攪拌、均質、分散使用。表 2-4-1 為 HD302 規格特性。

如圖 2-4-1：所示為偉吉達企業有限公司官網，以及研究室所使用的機型，如圖 2-4-2。

特點：

1. 彈壓式升降，操作迅速輕便



圖 2-4-1：H.S 小型高速攪拌機（均質機）HD302
(資料來源：偉吉達企業有限公司官網，<http://www.macros.com.tw/>)



圖 2-4-2：小型高速攪拌機（均質機）HD302
（圖片來源：本研究提供）

2.HD-302 為數字式顯示轉速

3.HD-312 為 99 小時 59 分鐘數位按鍵
定時可顯示轉速及時間

4. 無段變速，轉速穩定，具扭力補償
功能

5. 過熱保護及保險絲安全裝置

6. 高扭力馬達，精密結構，運轉安靜

用途：適用於藥品、染織物、接著劑、

化妝品、香料、塗料、顏料、化學纖維、
染料、助劑、一般化學藥品及其他相關化
學原料之攪拌、均質、分散之使用。

五、聚丙烯薄膜（Polypropylene film， PP）

複合薄膜基材中，聚丙烯薄膜常見的
成膜方法有流延法（非拉伸法）和雙向拉
伸法兩種，成膜方法不同，得到的產品性
能也不同，具體見表 2-5-1。

無延伸聚丙烯膜或稱無拉伸聚丙烯
（Cast Polypropylene，CPP），國內製造商南
亞塑膠工業股份有限公司所用工法即是以
流延法（多層共押出方式）生產聚丙烯
（Polypropylene，PP）薄膜，其主要成分係
為聚丙烯樹脂其結構式如圖 2-5-1，是一種
半結晶的熱塑性塑膠。其具有較高耐衝擊
性，機械性質強韌，抗多種有機溶劑和酸

表 2-5-1：CPP 薄膜與 BOPP 薄膜的性能比較

基材	密度	拉伸強度	伸長率	耐折性	衝擊強度	吸水率
	(g/cm ³)	Mpa	%	次	(KJ/m)	%
CPP	0.885-0.895	3.2-7.0	500~1000	非常高	0.01-0.03	0.005
BOPP	0.902-0.907	8.4~28.2	20-200	優秀	0.12~0.2	0.005

透水蒸氣率	透氧率
[g/m ² · 24h · 25 μm]	[MI/m ² · 24h · 25 μm]
4.18	3720
2.17	1860

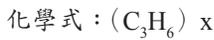
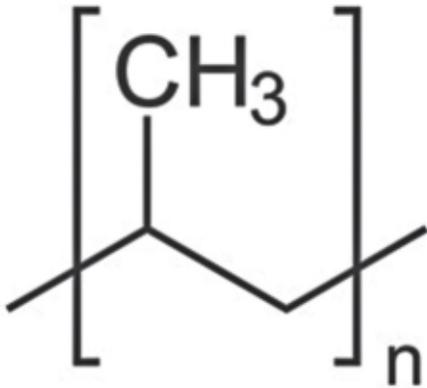


圖 2-5-1：聚丙烯樹脂結構式

鹼腐蝕（維基百科）。由於具有好的熱封性，多用在乾法複合包裝袋的內層，特別是製造耐高溫（121°C 以上）蒸煮袋，非它不可，它可以被製造耐 145°C 短時間殺菌蒸煮的複合袋。除了 BOPP 和 CPP 兩種聚丙烯薄膜以外，還有一種下吹水冷法製造的高透明性聚丙烯薄膜。這種聚丙烯薄膜有類似 BOPP 薄膜那樣好的透明性，但又有

較好的熱封性，多用在單膜的服裝包裝上（陳昌杰、2013）。參考表 2-5-2 塑料常用軟性包裝基材（單膜）的基本特性。

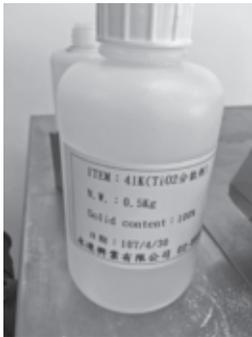
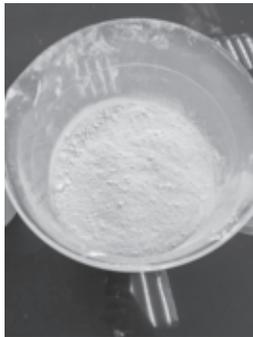
參、研究設計

本研究經由實際上機的製作方法開發一種新型環保水性油墨，該油墨分奈米色漿研磨流程、水性油墨製作流程以及水性油墨測試流程。奈米色漿乃是將 TiO₂ 基材搭配分散劑進行奈米化研磨分散等物理性製作方式得一其最終所需之奈米色漿原料。水性油墨製作流程是將所得之奈米色漿原料與研究所得之水溶性樹脂並搭配所需助劑而成環保水性油墨。最後針對開發之環保水性油墨依照所定義之油墨測試流程來驗收其效果是否達到研究中所定義的測試要求。

表 2-5-2：塑料常用軟性包裝基材（單膜）的基本特性

基材	耐熱耐寒性		阻透性		透明性	機械強度	後加工性能		
	耐熱	耐寒	阻氧	阻隔水氣			熱封性	印刷性	熱成型
LDPE	差	良	可	良	良	可	優	可	優
HDPE	可	良	可	良	可	良	良	可	良
CPP	良	差	差	優	優	優	優	良	可
BOPP	良	可	可	良	優	優	差	可	差
PVC	可	可	可	良	優	良	差	良	優
PET	優	優	良	良	優	優	差	優	差
鋁箔	優	優	優	優	差	差	差	可	差

一、奈米研磨流程

奈米研磨流程圖			
冷卻系統開啟		穩態溫度 1.7°C	
備料與裝填			
			
磨球 2520g	純水	分散劑	鈦白粉
固定填充	2400g	36g	3600g
啟動研磨機			
研磨取樣及記錄		固定區間取樣一次 (30 分鐘)	

(圖片來源：本研究提供)

二、水性油墨製作流程說明

(一)、轉速定義：

高、低轉速定義以 RPM 為其基本單位，參考如下：

模式	RPM (Revolutions Per Minute)
低轉速	1000
高轉速	2000

(二)、水性油墨製作流程：

項目	製作流程	製程要求
1	白色奈米色漿入料。	設定高轉速
2	另取容器裝入 ASMSP-IV，持續攪拌並緩慢加入慢乾劑，以防反應結塊；如遇黏稠度太高，可加入一部份之 SAPDR-II 一同混合。	混合比例 10：1 (重量百分比)
3	剩餘的 ASMSP-IV 入料。	
4	將 2 項混合物緩慢入料。	
5	SAPDR-II 入料。	
6	HDOPE-I 入料。	
7	消泡劑入料。	高轉速攪拌 30 分鐘
8	增稠劑入料。	
9	以 Zahn cup #4 測量其秒數是否符合標準範圍。如遇黏度過低，再加入適量之增稠劑，攪拌 30 分鐘後測量其黏度，重複以上步驟直到符合標準。如遇黏度過高，會於之後步驟調整。黏度調整完畢後，將攪拌機設定低轉速（約 1000rpm 依照情況適當調整），觀察其液面，待其表面之泡沫消泡後再進行以下步驟。	(黏度之標準設定為 14-19 秒)
10	濕潤劑入料。	高轉速攪拌 1 小時。
11	成膜劑入料。	設定低轉速攪拌半小時。
12	靜置至黏度穩定後再繼續進行調整。	紀錄黏度狀況
13	待黏度穩定後，測量其黏度並紀錄。如過高，加入適量純水調整，將攪拌機轉速設定低轉速攪拌半小時，攪拌完成後測量其黏度並紀錄。測量完畢後放置隔日再次測量其黏度，如無升高或降低，則黏度調整完成；如過低，加入適量增稠劑，並將攪拌機轉速設定高轉速攪拌 1 小時，攪拌完成後將攪拌機轉速設定低轉速，待其液面消泡再次測量黏度並紀錄，測量完畢後放置隔日後測量其黏度，如無升高或降低，則黏度調整完成。	
14	測量其 pH 值並紀錄，不足則使用氨水進行調整，調整後記錄其最終 pH 值。	Ph 值之範圍設定在 8.5-9.5 之間
15	油墨過濾後，出料。	

三、水性油墨測試項目與方法

編號	測試項目	測試方法
一	密著性測試	1、以 3M 310-10PK 膠帶黏貼並壓實於樣品上。 2、撕下膠帶，觀察墨剝落情形並記錄。
二	慢乾性測試	1、以彩邦 (NCB) 柔版印刷測試機 CB150-Y 印刷。 2、上墨後觀察其在網紋輥上至乾燥為止之時間，並記錄。 3、上單次墨，連續印刷，觀察每次印刷後之乾燥情形。
三	抗刮性測試	1、以指甲輕刮及重刮，觀察刮落情形。
四	延展性測試	1、將印後樣品上劃上一公分之直線 (需注意 corona 之方向性)。 2、以雙手拉緊以直線之方向延展樣品 (需平均受力，避免某一點延展過多)。 3、觀察其可被延展之最大長度。
五	熟成時間量測	1、將印好之樣品馬上作密著性及抗刮性測試，並記錄時間。 2、以每半小時或每一小時之時間區隔持續做測試並記錄時間。 3、持續測試直到密著性及抗刮性達至最佳狀態，並記錄熟成所需之時間。
六	黏度量測	1、以 Zahn cup #4 黏度杯測量配置完成之墨水，並記錄其秒數。
七	酸鹼值量測	1、以 METTLER F20-Meter 測量調配完成之水性油墨。 2、測量五點後平均並記錄。
八	透光度測試	1、使用掌中光以空白做歸零動作。 2、將樣品印面朝上置於儀器測量台上。 3、測量五點平均並記錄。
九	光澤度測試	1、使用 Zehntner Gloss 以 60° 作校正。 2、將樣品印面朝上置於儀器偵測孔下。 3、測量五點後平均並記錄。
十	印刷性測試	1、以彩邦 (NCB) 柔版印刷測試機 CB150-Y 印刷。 2、觀察印刷時之慢乾性及黏度，如不符合需求則需調整。 3、印刷後以烤箱設定所需求之溫度及時間作烘烤。 4、樣品測試其密著性、抗刮性，並觀察其色濃度、印刷效果，如不符合需求則進行調整。

肆、研究結果與討論

一、其奈米色漿 TiO₂ 研磨要求與結果

測試要求

試驗目的	分散研磨
起始粒徑	D90<5 μm，一次粒徑 250 nm
最終粒徑	D50<100 nm，D100<150 nm

研磨結果：

研磨時間 (Mins)	重量百分比	作用
100	80%	大小粒徑配比
120	20%	大小粒徑配比

二、水性油墨測試結果：

承印物基材：

1000cm。此基材常用於一次性衛材包裝應

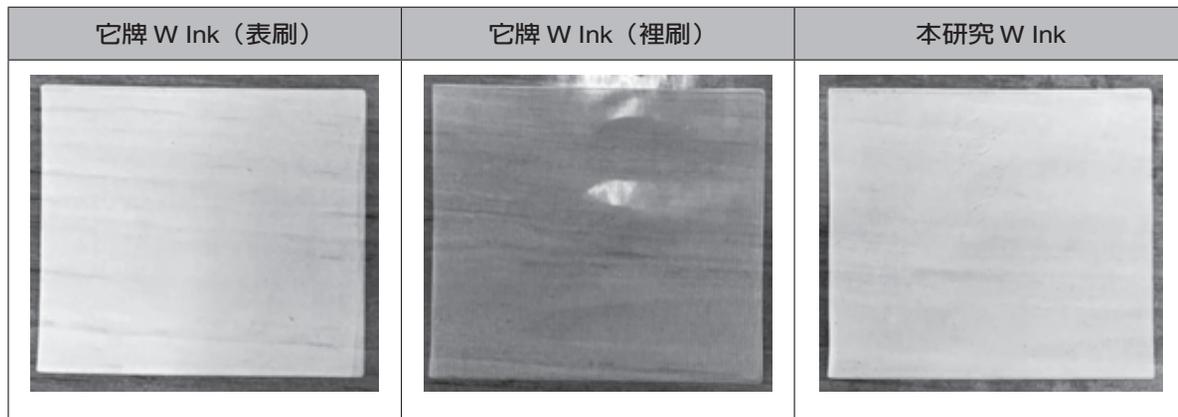
係為三富型號 BCPP-A27-30U，CPP 塑

用。

料空白膜（27 G/M2，厚度 30u），寬幅

項目	測試條件	測試結果		
		它牌 W Ink (表刷)	它牌 W Ink (裡刷)	本配方 W Ink
密著性 測試	膠帶緊密黏貼後撕下墨無剝落現象（80℃烘烤 1min,400LPI）	測試 6H 仍有輕微剝落	無剝落	無剝落
	膠帶緊密黏貼後撕下墨無剝落現象（45℃烘烤 1min,400LPI）	測試 4H 仍未密著完全	測試 4H 仍未密著完全	測試 4H 仍未密著完全
慢乾性 測試	連續印刷之慢乾性測試，上單次墨，1 分鐘以上連續印 5 回	5 回無快乾現象	5 回無快乾現象	5 回無快乾現象
抗刮性	以指甲刮其刮傷程度（80℃烘烤 1min,400LPI）	一般力道無刮傷，用力刮則產生刮痕	一般力道無刮傷，用力刮則產生刮痕	一般力道無刮傷，用力刮則產生刮痕
總體熟成 時間（密著 + 抗刮）	密著性及抗刮性熟成所需最大時間	≥ 3Hr	≥ 2Hr	1Hr
黏度	Zahn Cup #4 符合 ASTM D1084/D4212 規範	19s	9s	15s
酸鹼值	METTLER TOLEDO F20-Meter	8.24	8.83	8.5~9.5
抗酒精	棉花棒沾酒精來回輕刷溶解程度（400LPI）	1 回	1 回	~2 回
延展性	1cm 拉伸至最大 4cm(400LPI)	無裂痕	無裂痕	無裂痕
乾燥條件	生產時所需之烘烤溫度	熱 烤，40-50 °C (京峯提供，經測試溫度不足)	熱 烤，40-50 °C (京峯提供，經測試溫度不足)	熱 烤，80 °C， 1min
印刷速度	適用之印刷速度	150-200 m/min	150-200 m/min	200 m/min
光澤度	Zehntner Gloss 60°， 五點平均， 400LPI（基材 121.76）	28.92GU	45.70GU	44.32GU
透光度	三 點 平 均 ,400LPI（基 材 90.05）	9.76%	21.61%	7.44%
不揮發成分	固成分含量	-	-	50-60%
VOC 含量	CNS 15039-2（SGS）	2.94%	2.94%	1.91%

水性油墨印刷後外觀結果：



(圖片來源：本研究提供)

伍、研究結論與建議

一、前言所述水性油墨若僅開發單一丙烯酸單體，經聚合而製備而成的樹脂往往不能滿足油墨性能的要求，需因應在印刷機台與承印物之適應性得採用多種不同性質的單體進行共聚，根據油墨性能、印刷機自身特性參數與最終印刷使用者要求，選擇合適的單體與配比，才能製出性能卓越的水墨。

二、本次研究所開發的水性樹脂其參數配方是依照（瑞士 Gallus EM340S 與台灣 Kuen Yuh Euroflex）柔版印刷機自身機器特性參數、搭配 CPP 塑料空白膜其厚度 30um 承印物以及專為白色奈米色漿依據密著性、抗刮性與爽滑性所開發出的樹脂配比，參考配比參數如下：

柔版水性樹脂參數		
HAPDR-II	20%-40%	接著 / 密著性
HAPDR-III	適時添加	接著 / 密著性
SAPDR-II	5%-20%	提升抗刮性
ASMSP-IV	適時添加	密著性
HDOPE-I	4%	針對白色色漿爽滑性設定

三、本次研究成果所得到的基本規格如下：

乾燥條件	熱烤，總和乾燥要求 75°C -85°C，安全且節省能源。
密著時間	0.5~1 小時，可有效加快產品加工速度。
印刷細度	200~1000 LPI，適用於各種細緻度的印刷。
酸鹼值 (pH)	8.5~9.5
VOCs 含量	< 2%
適用材質	PVC、OPP、CPP、PET、GLASS。
特性	抗化學性強且乾燥後具柔軟性及耐磨性。

四、完全水性油墨不論是柔印還是凹印方式，目前主要應用在紙張上，而用於塑料軟包裝印刷欲完全導入水性油墨至今仍未能有效實現，因此採用柔印加完全水性油墨、凹印加完全水性油墨方案的綠色技術仍在積極探索實驗，市場應用非常有限。其原因是非常多元的：

- 1、乾燥能力導致印刷速度下降。
- 2、水墨成本問題。
- 3、水墨在薄膜上附著力與密著性的問題。
- 4、水墨的覆蓋率、色彩飽和度。
- 5、多元的印刷設備與承印物等適應性。
- 6、環保油墨新技術衝擊，如電子束（Electron Beam Lithography）印刷技術。

五、軟性包裝因牽涉淋膜、黏合劑壓合（貼合）、複合式異材質材料層壓、高溫封口及殺菌水煮等工序繁複的積層（Lamination）工藝技術，對水性油墨開發有著極大侷限性需要克服。

綠色印刷（Green Printing）的宗旨在於「環境友好」與「益於健康」兩大核心主軸，強調在顧及當代健康與需求的同時兼顧下一代的生存永續發展。當今醇溶油墨現在依舊每噸要用近半的溶劑對環境產生污染與人類健康造成危害，反觀水性油墨，所用的溶劑與稀釋劑全都為水，完全符合環保愛地球的綠色新思維。然而在台

灣目前推廣得很慢，主要是產業界烘烤設備添加與空間改造上有所困難、環保印刷推廣不佳以及台灣法規建構的不完備所使然。但油墨的環保化應該要盡早進行，環保水性油墨的推廣是環保的重要發展方向亦是對我們所居住的環境負責，只要學術界與產業界全方位投入並有效地改善色濃度，乾燥性、多元性工藝等問題，其應用範圍之廣泛、性價比之高等優勢將逐漸顯現，未來並將更符合市場需求，最終達到綠色製造的全面性發展。

陸、參考文獻

- [1] 環保標章水性塗料規格標準（2013），水性塗料編號 11，分類號 H-03、行政院環境保護署。
- [2] 林建宏（2013），環保標章產品規格標準制訂、驗證查核及環境效益評估研究成果分享，102 年環境科技論壇，行政院環境保護署。
- [3] Federal Register（2015），Vol. 80，No. 222，Wednesday，November 18，2015 / Rules and Regulations。
- [4] 謝莉莉、陳合進、王明堂（2007），環保印刷材料發展之探討，永續產業發展雙月刊，31 期，Page 18。
- [5] 張洪濤、黃錦霞（2011），水性樹脂製備與應用，化學工業出版社。

- [6] 溫紹國、翁志學、黃志明、潘祖仁 (1997)，水溶性丙烯酸共聚物的研究進展，化工新型材料。
- [7] 辛秀蘭 (2012)，水性油墨，第二版，化學工業出版社。
- [8] 陶子斌、鄭承旺 (2017)，丙烯酸生產與應用，第一版，化學工業出版社。
- [9] 朱大有 (2000)，使水性丙烯酸聚合物可減少有機揮發物 (VOC)，油墨。
- [10] 阮丹柯 (2005)，水性油墨用苯乙烯-丙烯酸樹脂的合成及應用，碩士論文，浙江大學。
- [11] 童忠良 (2016)，化工產品手冊，樹脂與塑料，第六版，化學工業出版社。
- [12] 林銳、劉朝輝、林壯文、賈藝凡、王飛 (2017)，水性丙烯酸塗料的改性及其功能化應用研究發展，第 46 卷，第 1 期，表面技術 (Surface Technology)。
- [13] BASF Product Selection Guide, Printing & Packaging Industry (2018), BASF, <https://www.basf.com/tw/zh.html>。
- [14] 陳洪、彭萬喜、鄭和平 (2007)，全息塗料用丙烯酸樹脂的合成工藝，中南林業科技大學，中國專利。
- [15] 金養智 (2018)，光固化油墨，第一版，化學工業出版社。
- [16] 王雲普、楊超、高敬民、劉漢功、田振坤 (2006)，水性體系顏料用高分子分散劑的研究，現代塗料與塗裝。
- [17] 趙秀萍、顧翀 (2013)，柔性版印刷技術，第二版，中國輕工業出版社。
- [18] 談涂君 (2018)，水性塗料成膜助劑 (一) 成膜助劑是什麼，優眾優料，塗料產業綜合服務平台。
- [19] 殷耀兵、陳小文、石成芬、官文超 (2007)，成膜助劑的特性，對聚合物乳液穩定性及成膜的影響，第 22 卷，第 07 期，中國塗料。
- [20] 陳雪蓮 (2017)，水性塗料的成膜過程，苯丙乳液的結構及結構演變表徵，中國石化出版社。
- [21] Scott Bader、Thickeners + Rheology Guide
- [22] 水性 PU 增稠劑 TW-825 規格書 (2015)，安鋒實業股份有限公司。
- [23] EVONIK INDUSTRIES (2014)，The Big TEGO, Products-Services-Data Sheets, The ultimate reference for the paint and coatings industry, 4th revised edition。
- [24] A+ 醫學百科 (2014)，大豆卵磷脂，在線醫學百科全書 <http://cht.a-hospital.com>。
- [25] 陳仁英 (2014)，新一代高效率奈米微粒研磨設備之現況及發展，台灣奈米會刊。
- [26] 陳昌杰 (2013)，塑料薄膜的印刷與複合，第三版，化學工業出版社。
- 郝宗瑜 / 世新大學圖文傳播暨數位出版學系，系主任與副教授
- 王連任 / 世新大學圖文傳播暨數位出版學系研究生