### UV丝印油墨的原理及开发

天津市锦轩科技发展有限公司

徐勤雨

#### 丝印油墨的市场应用

- 承印物材质:纸张、玻璃、金属、PET及PVC及尼龙、PP\PE等;
- 承印物形状: 平面丝印、曲面、移印、轮转;

### 平面丝印的应用

- 常见平面丝印底材:纸张、玻璃、布料、金属、 PVC;
- 平面丝印设备: 手工、半自动、全自动

#### 备注:

斜臂式、垂直升降式(印刷图案精度); 全自动主要用于无色特种丝印UV;

#### 平面丝印油墨分类

- 溶剂型: 树脂分子量高,固含量低,30%左右;
- 热固油墨: 树脂分子量低, 固含高, 60%左右;
- 水性: 水性印花油墨, 烤漆, 水性自干;
- 紫外光固化: 固含100;

#### UV油墨概述

• 特种: 皱纹, 雪花, 冰花, 折光, 磨砂等;

• 光油: 光泽、流平性、附着力;

• 色墨: 光泽、流平性、遮盖力、层间附着力、气泡缩孔、配色等;

# UV固化原理

自由基聚合阳离子聚合

#### UV固化原理---自由基聚合

(A) 引发

$$PI \xrightarrow{h\nu} PI^{*}$$

$$PI^{*} \xrightarrow{k_{d}} R_{1} + R_{2}$$

$$R_{1} + M \xrightarrow{k_{i}} R_{1} - M^{*}$$

$$(1-2A)$$

(B) 链增长

$$R_{1} - M \cdot + M \xrightarrow{k_{p}} R_{1} - M M \cdot$$

$$R_{1} - M M \cdot + n' M \xrightarrow{k_{p}} R_{1} - M_{n} \cdot \qquad (1-2B)$$

(C) 链转移

$$R_{1} - M_{n} + R_{3} - H \xrightarrow{k_{hn}} R_{1} - M_{n} - H + R_{3}$$

$$R_{3} + M \xrightarrow{k_{hn}} R_{3} - M$$

$$(1-2C)$$

# UV固化原理---阳离子聚合

#### UV固化原理---阳离子聚合

- 利用阳离子光引发剂在光照下产生的质子 酸催化环氧基的开环聚合或富电子碳碳双 键(如乙烯基醚)的阳离子聚合;
- 优点:没有氧阻聚的问题,另外因为固化收缩较小而黏附力较强;
- 缺点:固化速度比自由基体系慢,且原料 价格较贵,应用远不如自由基固化体系;

### 氧阻聚的产生及预防

(激发态的光引发剂) (活性自由基)

活性自由基引发单体聚合:

$$R \cdot + CH_2 - C - Y \longrightarrow R - CH_2 - C \cdot$$
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 
 $X$ 

第一。 激发态光引发剂被氧猝灭:

第二(主导) 活性自由基与氧加成:

(1-4)

- 第一:处于基态的三线态氧,可以作为淬灭剂, 将激发三线态的活性自由基淬灭,阻止活性自由 基的产生。可忽略;
- 第二:基态的氧,本身是双自由基,可以对光 引发剂产生的活性自由基,较强的加成作用,产 生对乙烯单体无加成活性的过氧自由基。此阻碍 作用显著,起主导。

#### 氧阻聚的克服方法

- 物理方法:浮石蜡法、覆膜法、强光辐照法、两次UV辐射法;
- 化学方法:添加氧清除剂,如叔胺、硫醇、 膦类化合物等。这些带有活泼氢的化合物, 可以与上述氧阻聚产生的过氧自由基反应, 再生活性自由基;

$$R = O - O \cdot + R' - CH_2 - N \xrightarrow{\text{$\frac{4}{2}$}} R = O - OH + R' - CH - N \xrightarrow{R}$$

$$R = O - OH \longrightarrow R = O \cdot + OH$$

$$(1-5)$$

#### 自由基光固化体系 - 优缺点

- 优点:固化速度快,原料价格相对低廉。是光固化涂料中应用最广泛的体系;
- 缺点: 收缩大、氧阻聚等问题, 尤其是后者;

#### UV丝印油墨配方组成

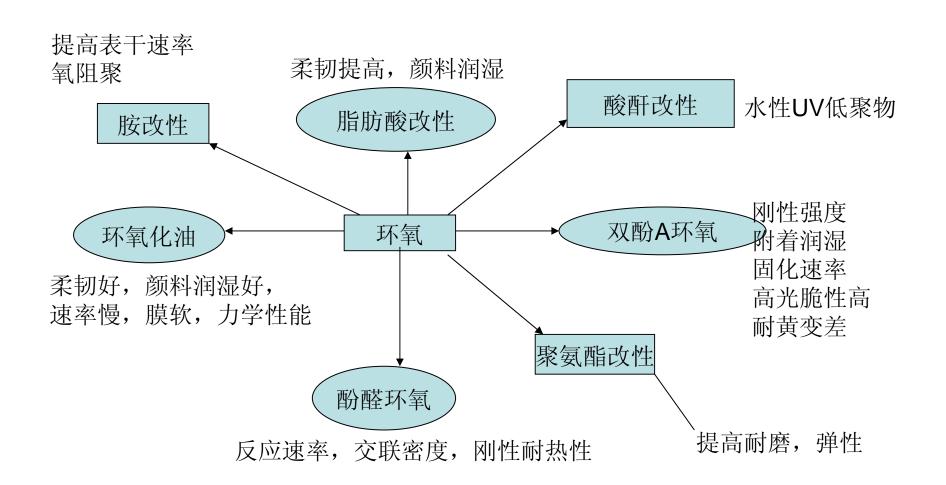
<ul><li>低聚物</li><li>40</li></ul>	)~50%
----------------------------------	-------

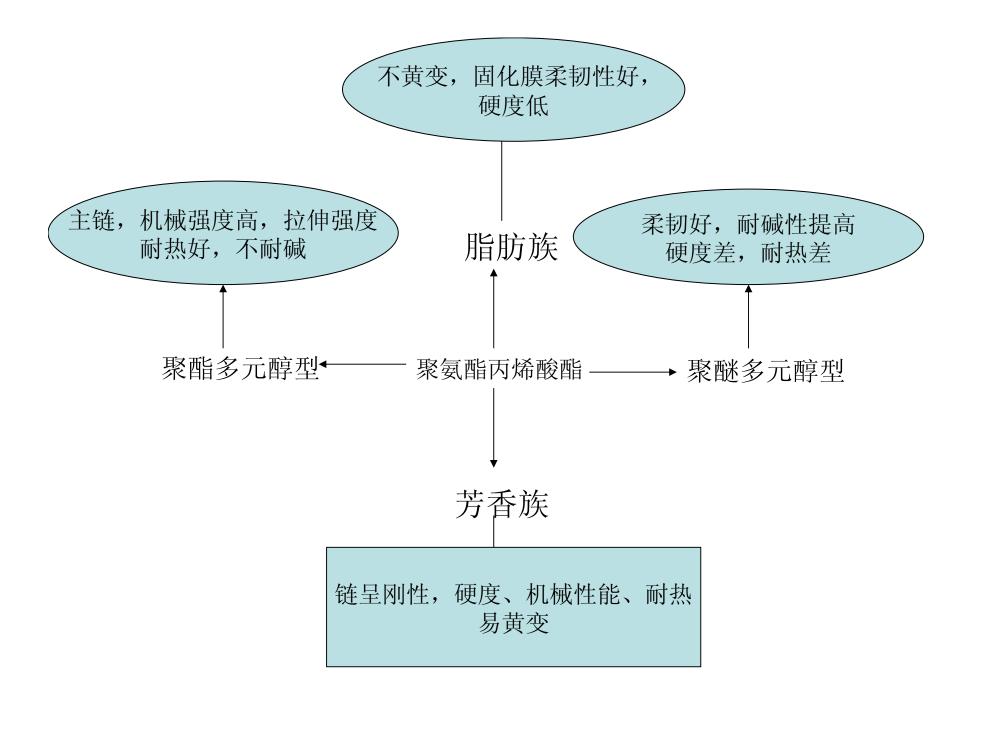
- 单体 20~30%
- 颜料 5~10%
- 氧清除剂 3~10%
- 光引发剂 3~10%
- 助剂 1~2%

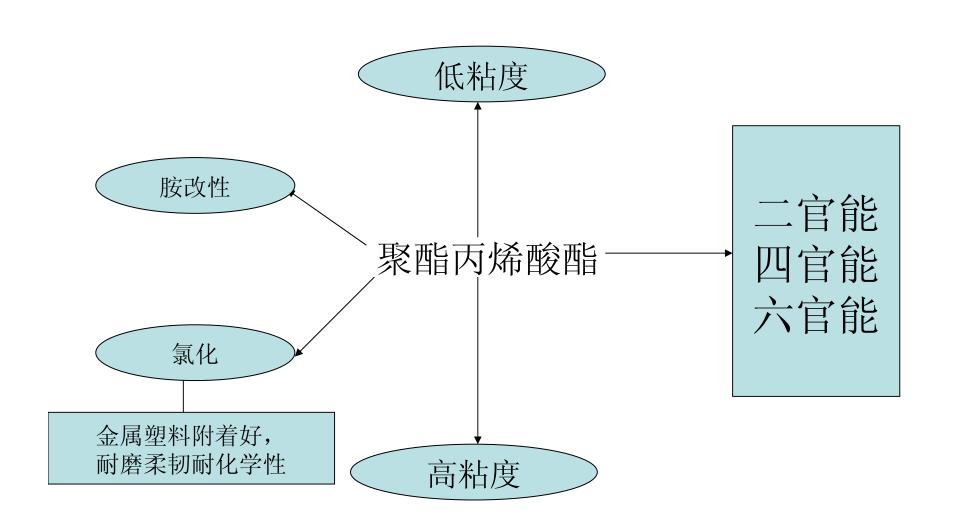
### 低聚物

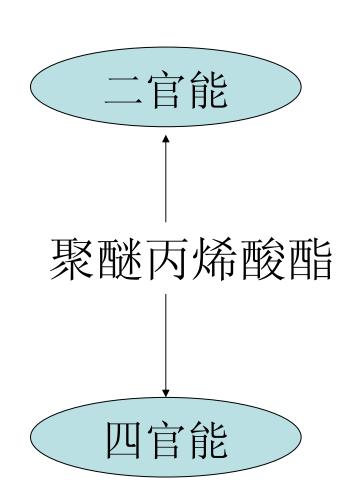
- 不饱和聚酯: 固化速率慢,不适合高速涂布;
- 丙烯酸树脂: 固化速率快, 且可用用于厚膜涂布
- 环氧丙烯酸酯
- 聚氨酯丙烯酸酯
- 聚酯丙烯酸酯
- 聚醚丙烯酸酯
- 丙烯酸酯化聚丙烯酸酯

### 环氧丙烯酸酯









### 常用单体

- 甲基丙烯酸羟乙酯
- 异冰片基丙烯酸酯
- 2-苯氧基乙基丙烯酸酯
  - 己二醇双丙烯酸酯
- 三丙二醇双丙烯酸酯
- 二丙二醇双丙烯酸酯
- 辛戊二醇双丙烯酸酯
- 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
  - 季戊四醇四丙烯酸酯
- 乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
  - 乙氧基化辛戊二醇双丙烯酸酯

## 自由基光引发剂种类

裂解型: 芳基烷基酮类化合物

- 苯偶姻及其衍生物
- 苯偶酰及其衍生物
- 苯乙酮及其衍生物
- α -羟烷基苯乙酮
- α -胺烷基苯乙酮
- 酰基膦氧化物

夺氢型: 二苯甲酮或杂环芳酮类 化合物

- 二苯甲酮及其衍生物
- 硫杂蒽酮类
- 蒽醌类

# 光引发剂的选择

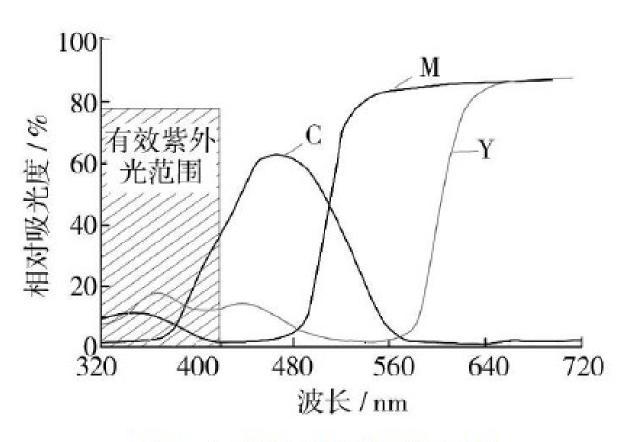
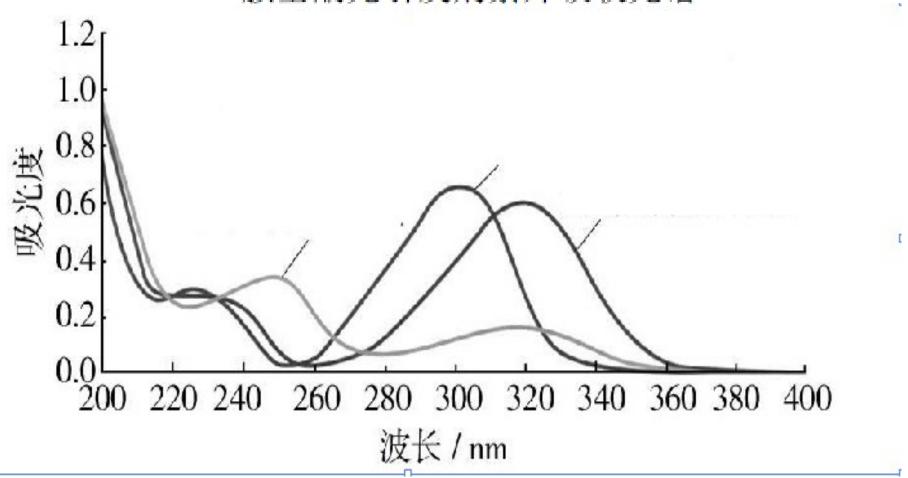


图 1 三原色油墨的吸收光谱

# 光引发剂的选择

α- 胺基酮光引发剂紫外吸收光谱



#### UV发展方向

- 1、UV双重固化,PU双组分
- 2、水性UV
- 3、薄膜应用的UV油墨 PET、OPP、尼龙等底材
- 4、电化铝烫金膜UV涂料
- 5、玻璃表面的UV油墨

#### 使用于UV中的新材料

- 羟基固体丙烯酸在UV中的使用
  - 改善层间牢度
  - 改善表面防粘
  - 提高底材附着力

#### 使用于UV中的新材料

• 柔软的固体丙烯酸树脂

- 适用于PVC的印刷
  - 防粘连
  - 低收缩
  - 层间附着力
  - 柔韧性,不断裂
  - 良好的混溶性

# 使用于UV中的新材料

- 含羟基的固体饱和聚酯树脂
  - 低酸值羟基聚酯树脂
  - 稳定性好
  - 在某些底材如PET上面的附着力更好
  - 混溶性一般

# 谢谢!