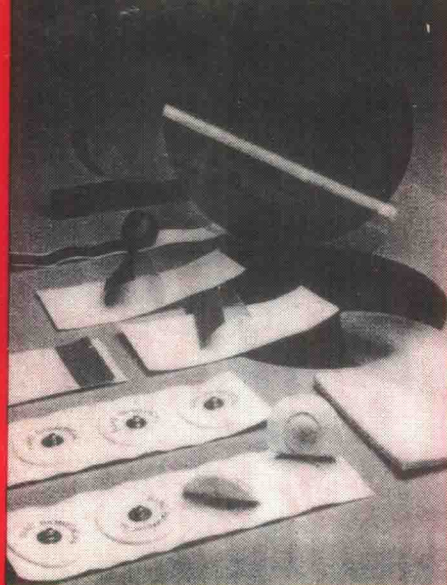


原子能出版社



印刷油墨、涂料、色漆 紫外光和电子束 固化配方

UV&EB CURING FORMULATION FOR PRINTING INKS,
COATING AND PAINTS [英] R. 霍尔曼 P. 奥尔德林 著

徐茂均等译 马瑞德 校

印刷油墨、涂料、色漆 紫外光和电子束固化配方

[英] R. 霍尔曼 P. 奥尔德林 主编
徐茂均 潘治平 王 弘 译
马瑞德 校

原 子 能 出 版 社
北 京

内 容 提 要

本书是紫外光和电子束固化印刷油墨、涂料、色漆方面研究开发工作的实际经验总结,由从事辐射固化研究多年、具有丰富经验的多位专家学者撰写。从辐射固化的基本原理,辐射固化体系的组成,预聚物,活性稀释剂,光引发剂及添加剂的选择,辐射固化设备的设计,直至在涂料和油墨领域的实际应用,都作了较为系统的介绍。尤其,对有代表性的各项实际应用列举和引证了不少极有参考价值的起始配方。这是从事涂料辐射固化的化学家、工程技术人员难得的参考资料。本书为国际原子能机构推荐的辐射固化领域的专用用书。

本书可供从事辐射固化工作的化学家、工程技术人员,及印刷、木器、纸板、塑料、金属、音像、光纤领域有关人员使用。

中文版序

辐射固化是辐射加工领域中一个十分重要的方面,在工业发达国家已形成为日益兴旺的新技术产业。在北美、欧洲、亚洲每年均举办国际会议,专门研讨该项新技术的进展。

表面涂装工艺一直期望发展低污染、高速高效的固化方法。辐射固化技术(紫外光和电子束)与传统方法相比有许多显著优点,如能量利用率高,固化速度快,无挥发性有机溶剂,低污染,节约场地,涂层质量好等。固化设备(紫外光固化装置和低能加速器)和辐射固化涂料体系的发展,使这种新固化技术有着越来越多的应用并具有较大的潜在生机。

本书是由直接从事辐射固化树脂研究开发多年,有丰富经验的工程技术专家撰写,是实际工作经验的总结,是从事辐射固化涂料的 chemist、工程技术人员很可贵、难得的参考资料,被国际原子能机构推荐为辐射固化领域的专门用书。在某些国家,该书已经成为该领域实验室和车间工作人员手头的必备手册。

本书除了对辐射固化紫外光和电子束技术的基本概念作了简介外,更重要的是提供很多实际工作所需的配方实例和数据,这是在其它资料中很难找到的。译者是我国在辐射固化领域从事实际工作多年的专家。期望这本书的中文版的出版,会对我国辐射固化研究和开发应用起到积极的推动作用。

马瑞德

1993年3月于上海

前 言

随着技术不断迅速发展,辐射固化体系,尤其是紫外光和电子束辐射固化体系,在印刷油墨、涂料和色漆领域正获得越来越多的应用。希望此书能成为所有从事该重要技术革新的化学家和高级技术人员手中有实用意义的综合性指南。

本书的作者皆为表面涂料工业或应用部门富有经验的化学家。此外,许多直接从事辐射固化树脂研究和开发的化学家也曾为此书作出了重要的贡献。

本书为理解该项技术提供了必不可少的、坚实的化学背景材料,唯有“彻底”了解其复杂的化学过程原理,此技术才能蒸蒸日上。

本书旨在为所有投身于紫外光和电子束技术开发和制定配方前沿工作的研究人员提供极有实用价值的工作概念和设想。

封面设计:崔 彤

ISBN 7-5022-1169-1
TQ 630.6 定价:15.00 元

目 录

中文版序	(VIII)
前言	(IX)
绪论	(1)
第一章 辐射固化体系	(4)
1.1 引言	(4)
1.2 紫外光固化	(4)
1.3 电子束固化	(7)
1.4 辐射固化体系的市场状况	(9)
1.5 辐射固化技术的优缺点	(11)
参考文献	(13)
第二章 辐射预聚物	(15)
2.1 引言	(15)
2.2 预聚物制备的通则	(16)
2.2.1 环氧丙烯酸酯	(17)
2.2.1.1 双酚 A 缩水甘油醚丙烯酸酯	(17)
2.2.1.2 双酚 A 环氧丙烯酸酯的制备方法	(17)
2.2.1.3 讨论	(19)
2.2.1.4 用途	(20)
2.2.2 丙烯酸酯化油类	(20)
2.2.2.1 丙烯酸酯化油的制备方法	(20)
2.2.2.2 用途	(21)
2.2.3 丙烯酸氨基甲酸酯	(21)
2.2.3.1 丙烯酸氨基甲酸酯的制备方法	(22)
2.2.3.2 讨论	(23)
2.2.3.3 柔顺的丙烯酸氨基甲酸酯	(24)
2.2.3.4 用途	(28)

2.2.4	聚酯丙烯酸酯	(29)
2.2.4.1	聚酯丙烯酸酯的制备方法	(29)
2.2.4.2	讨论	(31)
2.2.4.3	用途	(31)
2.2.5	聚醚丙烯酸酯	(31)
2.2.5.1	聚醚丙烯酸酯的制备方法	(32)
2.2.5.2	讨论和用途	(33)
2.2.6	乙烯树脂/丙烯酸树脂预聚物	(34)
2.2.6.1	讨论和用途	(34)
2.2.7	不饱和聚酯	(34)
2.2.7.1	讨论	(35)
2.2.7.2	用途	(36)
2.2.8	多烯/硫醇体系	(36)
2.2.9	单体和聚合物的来源	(37)
	参考文献	(37)
第三章	稀释剂	(39)
3.1	引言	(39)
3.2	非活性稀释剂	(39)
3.3	活性稀释剂	(40)
3.4	选择单体的通则	(40)
3.5	单官能单体	(42)
3.5.1	乙烯基单体	(42)
3.5.2	单官能丙烯酸酯	(42)
3.6	双官能单体	(44)
3.6.1	二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)	(45)
3.6.2	1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)	(45)
3.6.3	双酚 A 二丙烯酸酯(DDA)	(45)
3.6.4	三缩四乙二醇二丙烯酸酯(TEGDA)	(46)
3.6.5	其它双丙烯酸酯	(46)
3.7	三官能单体	(46)
3.7.1	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)	(47)
3.7.2	季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)	(47)

3.7.3	其它多官能稀释剂	(48)
3.7.4	官能度更高的稀释剂	(48)
3.8	单体的粘度	(48)
	参考文献	(49)
第四章	光引发剂	(50)
4.1	引言	(50)
4.2	光化学基础	(51)
4.2.1	原子结构	(51)
4.2.2	分子结构	(52)
4.2.3	辐射与物质的相互作用	(53)
4.2.4	化学反应和游离基	(56)
4.3	表面涂装技术所用引发剂的光引发机制	(57)
4.3.1	引言	(57)
4.3.2	均裂型引发剂	(57)
4.3.3	提氢型引发剂	(62)
4.4	可供辐射固化技术用的光引发剂	(66)
4.4.1	引言	(66)
4.4.2	最重要的光引发剂	(66)
4.5	光引发剂浓度的影响和涂层厚度	(67)
4.6	活化剂浓度的选择	(75)
4.7	氧对光引发的抑制作用	(76)
4.8	商业利润不大的光引发剂	(77)
4.9	敏化作用	(78)
	参考文献	(78)
第五章	辐射固化设备	(81)
5.1	引言	(81)
5.2	紫外光固化设备	(81)
5.2.1	紫外光源	(82)
5.2.1.1	汞蒸气灯	(82)
5.2.1.2	氙灯	(88)
5.2.1.3	臭氧	(91)
5.2.2	反射器	(91)

5.2.2.1	半椭圆面形反射器	(91)
5.2.2.2	非聚焦反射器	(91)
5.2.2.3	抛物面形反射器	(93)
5.2.3	辅助设备	(93)
5.2.3.1	光闸	(93)
5.2.3.2	冷却	(93)
5.2.3.3	屏蔽	(95)
5.3	电子束固化设备	(95)
5.3.1	电子束固化法涉及的定义和单位	(95)
5.3.2	剂量率效应	(97)
5.3.3	设备	(99)
5.3.3.1	扫描束加速器	(100)
5.3.3.2	直线阴极加速器	(101)
5.3.4	束流	(102)
5.3.5	屏蔽	(103)
5.3.6	惰性气氛	(103)
5.3.7	无氧效应的电子束固化体系	(104)
5.3.8	立体部件涂装	(104)
	参考文献	(106)
第六章 辐射固化体系的涂料配方		(107)
6.1	引言	(107)
6.2	紫外光固化法的应用	(108)
6.2.1	木器紫外光固化涂料	(108)
6.2.1.1	不饱和聚酯	(108)
6.2.1.2	丙烯酸系树脂	(111)
6.2.1.3	水性紫外光固化木器清漆	(116)
6.2.2	纸板的紫外光固化涂料	(117)
6.2.2.1	罩光清漆	(117)
6.2.2.2	金属化的箔和纸	(118)
6.2.2.3	硅酮隔离涂料	(119)
6.2.2.4	家具贴面涂料	(119)
6.2.3	塑料的紫外光固化涂料	(120)

6.2.3.1	PVC家具贴面涂料	(120)
6.2.3.2	PVC地板耐磨涂料	(121)
6.2.3.3	软塑基材	(123)
6.2.3.4	耐磨涂料	(123)
6.2.3.5	雪橇涂料	(124)
6.2.3.6	金属化层的底漆和面漆	(124)
6.3	电子束固化法的应用	(125)
6.3.1	电子束固化木器涂料	(126)
6.3.2	纸张和塑料薄膜的电子束固化涂料	(128)
6.3.2.1	金属化层底漆	(128)
6.3.2.2	硅酮隔离涂料	(128)
6.3.2.3	电子束固化塑料涂料	(129)
6.4	辐射固化金属涂料	(130)
6.5	辐射固化粘合剂	(133)
6.5.1	层压粘合剂	(134)
6.5.2	压敏粘合剂	(135)
6.5.3	紫外光固化喜氧粘合剂	(137)
6.5.4	植绒粘合剂	(137)
6.6	音像工业方面的辐射固化涂料	(137)
6.7	紫外光固化光纤涂料	(138)
	参考文献	(139)
第七章	紫外光固化印刷油墨配方	(142)
7.1	通用配方	(142)
7.2	原料选择	(143)
7.2.1	树脂选择	(143)
7.2.2	紫外光固化配方内使用的饱和树脂	(145)
7.2.3	稀释剂选择	(145)
7.2.4	光引发剂选择	(148)
7.2.5	增感剂选择	(149)
7.2.6	稳定剂选择	(150)
7.2.7	某些经济因素	(151)
7.3	采用紫外光固化油墨印刷的潜在优势	(151)

第八章 特殊用途的紫外光固化油墨	(154)
8.1 片式胶印法施工的纸板紫外光固化油墨	(154)
8.1.1 颜料选择	(156)
8.1.2 金色和银色油墨	(156)
8.1.3 黑色油墨	(157)
8.1.4 白色油墨	(157)
8.1.5 添加剂	(157)
8.2 纸板紫外光固化油墨的一般特点	(158)
8.2.1 固化速度	(158)
8.2.2 彩印	(158)
8.2.3 Cobb 值	(159)
8.2.4 加盖印戳	(159)
8.2.5 印刷稳定性和印刷调节	(159)
8.3 卷筒胶印紫外光固化油墨	(160)
8.3.1 卷筒纸油墨配方	(160)
8.4 活版印刷用紫外光固化油墨	(162)
8.5 紫外光固化丝网油墨	(164)
8.5.1 用途	(167)
8.6 塑料基材用紫外光固化油墨	(167)
8.7 金属装饰用紫外光固化油墨	(171)
8.7.1 金属装饰用紫外光固化彩色配方	(174)
8.8 凹版印刷油墨	(175)
8.9 适合印刷品罩光用的紫外光固化涂料	(176)
8.9.1 预聚物和树脂的选择	(179)
8.9.2 光引发剂的选择	(180)
8.9.3 光增感剂的选择	(181)
8.9.4 紫外光固化罩光清漆用的其它原料	(181)
参考文献(第七章和第八章)	(182)
第九章 电子束固化印刷油墨的应用	(183)
9.1 配方	(183)
9.2 电子束固化配方	(184)
第十章 辐射固化的毒物学问题	(186)

10.1	急性吸入的毒性	(189)
10.2	初期皮肤刺激指数(PII)	(189)
10.3	皮肤过敏作用	(189)
10.4	AMES 试验	(190)
第十一章 光引发离子型聚合和印刷油墨		(191)
11.1	光离子型聚合的优点	(191)
11.2	重氮盐的光反应	(192)
11.3	芳香盐的光反应	(193)
11.4	光离子型固化体系的配方	(193)
第十二章 紫外光固化印刷油墨的制造		(195)

绪 论

任何工业为达到较大的功效,较高的生产率和较好的经济效益,显然都必须充分利用技术进步的优势。合成树脂工业及其辅助部门为此作出的贡献是十分显著的,尤其是在加快油墨、涂料和色漆的固化速度方面。

毫无疑问,如能开发出含挥发性有机溶剂的体系,就能避免消耗溶剂,提高经济效益。然而,对于表面涂料而言,不管采用哪种涂布方法都需要某种方式的粘度调节,所以几乎不能不用溶剂,至多使用方式不同而已。使用活性溶剂乃是解决这个问题的办法,它在涂料固化或“干燥”过程中会转化成为膜的一个永久性组成部分。电离辐射和光化学为低粘度乙烯基单体聚合成固态聚合物提供了两种手段。

除此之外,大部分加速干燥法不仅要加热而且还要伴随地加热基材,而辐射法和光化学法都与其不同,它们能使引发聚合反应所需的能量集中施加于最必要的部位,即涂层中。由此可见,辐射固化技术促进这些体系的发展,是因为具有如下重要的优点:

1. 节省能量;
2. 无挥发性溶剂;
3. 固化周期极短;
4. 无需加热;
5. 单组分体系;
6. 节约场地。

因此,印刷、涂料和色漆行业现正颇为关心辐射固化法,那是不足为奇的。查阅一下在美国、欧洲和日本发表的专利和技术文献,便可体会到人们对此领域有极大的兴趣和积极性。辐射固化油墨和涂料现已成为成熟的技术,构成一个虽还较小但处于上升期的工业分支。

何谓辐射固化? 哪些方法属于此范畴呢?

油墨、涂料和色漆所涉及的辐射加工方法有:红外光辐射,微波辐射,紫外光辐射和电子束辐射。前三种均为电磁波谱的一部分。红

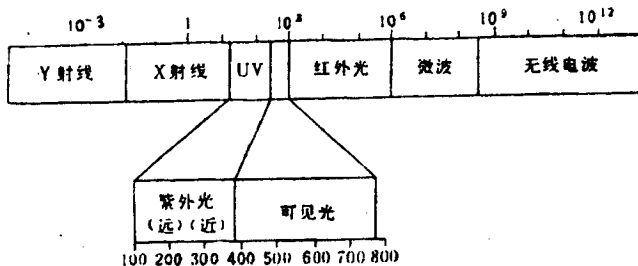


图1 电磁波谱(波长以 nm 为单位)

外光固化法广泛应用于有色漆膜的干燥；微波法也应用于有色漆膜干燥，但使用不太普遍。因为它们都是作为对溶剂型涂料或水性涂料提供热量的方法加以使用，故在本书中不作讨论。紫外光(UV)固化法和电子束(EB)固化法是两种非常相似的方法，它们都能引发同类乙烯基加成聚合反应，故本书中的“辐射”一词用作这两种方法的总称。

紫外光(UV)固化

UV 固化油墨或涂料由液态预聚物、单体、颜料、补充剂和光活性化合物(光引发剂)混合而成。当有适当波长和光强的紫外光透射该涂层时，其中的光引发剂便分解成游离基。这些游离基能接着引发预聚物和单体上的不饱和基团(通常为丙烯酰基)发生快速的加成聚合反应。由于采用的是多官能单体和预聚物，以及这类游离基反应(例如接枝)的化学特性(快速加成聚合)，于是涂层会迅速转化成不可溶性交联网状结构。

电子束(EB)固化

与 UV 不同，EB 是一种电离辐射。加速器产生的电子具有高电

位,它们携带的能量远高于UV辐射,所以无需外加引发剂就能引发链式聚合反应,产生较“纯净”的聚合物。EB实现的化学交联反应与UV法非常相似,只是有迹象表明辐照期间还发生较大程度的支化和提氢等过程。

UV法和EB法的差异

UV法和EB法之间的差异在后面详细介绍。简单说来,UV法引发固化是沿着光线的行程进行的,所以很难使不透明的涂层达到完全固化。因此,UV法显然比较适用于无色透明涂料的固化,而不是色漆。另一方面,EB法赖于电子穿透涂层,其穿透深度则取决于电子的电位(电子伏特)和涂料的密度。使用EB法可使完全不透明的有色涂层快速固化。EB固化的成品内不存在光敏性的碎片,故此法能获得性能(如保色性和耐用性)优于UV固化产品的“纯净”涂层。

氧的存在会抑制丙烯酸类游离基聚合,在UV固化时,氧在很大程度上会被化学媒介掩蔽掉。但使用EB法固化时,这一般是不可能的,必须在固化区通惰性气体才能实现有效的表面固化。

最后,UV设备比电子加速器简单、便宜且容易置办。EB设备庞大,限于在生产能力很大的大工厂中使用。

第一章 辐射固化体系

1.1 引言

UV 体系和 EB 体系辐射固化形成均一致密的表面涂层,主要经由游离基机制,在这方面两者相似。它们的差异在于产生游离基的途径不同。UV 固化体系的游离基来源于光引发剂,而 EB 固化是靠加速电子本身与聚合物及单体上的不饱和基团相互作用产生游离基。选用哪种体系要取决于许多工业和技术因素,这些将在后面详述。

在这里应该明白,除了某些特别要求使用 EB 和 UV 双重固化的应用场合外,EB 配方和 UV 配方之间的唯一主要区别是 EB 体系不含光引发剂。据此原因,EB 体系固化后既不含残存的引发剂又无光解产物,所以可认为它们比较“纯净”。此外,EB 配方能达到较高的理论固化百分率,转化较为完全。而且,应考虑到颜料和填料都会吸收紫外光,随着有色涂层厚度的递增,UV 的穿透深度迅速减小,因此对深色系或厚实涂层,需增强穿透深度的场合(例如某些丝网印刷油墨),采用 EB 固化比较有利。因此,很显然 UV 法能使清漆和浅色涂料达到满意的固化。第三点,由于 UV 体系中含有化学上不稳定的光引发剂,故 EB 体系的存放期要比 UV 体系长。

想要成为一种有工业意义的体系,UV 和 EB 体系都必须能在不到一秒钟的时间内固化成均一而致密的涂层。

1.2 紫外光固化

UV 固化历程由如下若干独特的步骤组成:

1. 光引发剂受到 200~400nm 波带的 UV 辐射照射时因激发、分解