

# 塑料移印油墨的研制\*

## Preparation of the Moving Printing Ink for Plastic

韦 春 齐庚虎 吕建\*\*

Wei Chun Qi Genghu Lu Jian

(桂林工学院材料工程系 桂林市建干路 12号 541004)

(Dept. of Material Eng., Guilin Institute of Technology, 12 Jangganlu, Guilin, 541004, China)

**摘要** 用多异氰酸酯加成物对环氧树脂进行改性共聚,配以胺加成物的环氧固化剂,并经过溶剂、助剂、颜料等选择,制成了一种室温下固化、具有较强的附着力、耐化学品性和电绝缘性能的热固性塑料移印油墨。油墨表面电阻系数  $7 \times 10^{14}$ ,介电强度 26 kV/mm,附着力 < 2级,细度 < 15 $\mu$ 。将有油墨标志塑料片浸入 200# 汽油溶剂 24 h,标志符号不模糊,不变色,不脱落;常温 6个月,油墨印刷工艺性好,标志性能不变。

**关键词** 环氧树脂 胺加成物 油墨 固化剂

中图法分类号 TS 802.3

**Abstract** A copolymerization was carried out on epoxy resin with polyisocyanate additives, combining with curing agent containing amine additives and selection of solvent, assistant and pigment, the moving printing ink for thermoset plastic was prepared which is cured at room temperature with good adhesion, corrosion resistant and insulation. It has a surface resistivity of  $7 \times 10^{14}$ , dielectric strength of 26 kV/mm, adhesive power of < Grade- 2, fineness of < 15  $\mu$ . Besides is immersion test i. e. soaking the test piece in No. 200 gasoline for 24 h the test piece was not blurred, discolored, separated; after stored in 6 months at room temperature, the printing processing property of the ink remained constant.

**Key words** epoxy resin, amine additives, ink, curing agent

随着我国电器工业的发展,对电器塑料制品的装潢与标识的需求不断增加,要求不断提高。印刷不仅要求字迹小、清晰,而且要求字迹与底材粘得牢固,能耐一定的腐蚀、耐溶剂等。电器塑料制品的材料很多都是由热固性的树脂制成,如环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯塑料等,材料的表面能很低(15 dyn/cm),普通的塑料油墨很难在其表面上印刷文字、图案、商标等标记,即使印上也极易脱落。因此研制开发电器塑料的移印油墨是十分必要的。国内外有关室温固化的热固性塑料移印油墨研制方面的报道极少,国外虽然有此类产品,但无专利文献报道。

环氧树脂是分子结构中含有环氧基团的高聚物,采用固化剂交联后,具有很强的粘合力、优良的电性能、较高的机械强度和耐化学药品性<sup>[1]</sup>。但其在室温下固化后韧性较差,表现为脆而易脱落<sup>[2,3]</sup>。为解决这一问题,我们对环氧树脂进行改性,在此基础上,配以固化剂、钛白粉、溶剂及各种助剂,完成了油墨的配方设计,经有关部门检测,各项指标达到应用要求。

## 1 实验方法

### 1.1 固化剂的筛选、合成

室温下固化的环氧树脂固化剂主要有胺类、胺加成物类、聚酰胺类等。根据产品性能要求,经试验选择确定胺加成物类。不同固化剂的涂膜试验结果见表1。

胺加成物由多元胺与一定量的环氧树脂经化学反应合成,反应时采用不同分子量的环氧树脂、不同类型的多元胺进行合成反应,并进行多元胺与环氧树脂的配比实验,最后以固化物固化情况判定。

### 1.2 改性环氧树脂的合成

单纯以环氧树脂与胺加成物发生固化反应还存在一些不足,一是固化时间较长,二是固化物韧性较差,三是光泽度不够好,为此采用含柔性链的多异氰酸酯加成物对环氧树脂进行改性共聚。

多异氰酸酯加成物是以 2,4-甲苯二异氰酸酯和一缩二乙二醇在二甲苯、环己酮混合溶剂存在下,在一定的温度下,经过一定的时间反应得到。

将一定比例的多异氰酸酯加成物与环氧树脂在三口瓶中进行共聚反应,所得即为改性的环氧树脂。

1999-02-09收稿,1999-07-19修回。

\* 广西区教委科研项目。

\*\* 机械部桂林电器科学研究所,桂林,541004(Guilin Electrical Equipment Scientific Research Institute, Guilin, 541004).

表 1 不同固化剂对涂膜的影响

Table 1 Effect of different curing agents on the properties of the films

固化剂种类 Kinds of curing agents	用量 Curing agents (%)	固化时间 (室温) Curing time (room temperature) (h)	涂膜特性 Properties of coating film			
			光泽 Lustre	流平性 Fluidity and smooth	附着力 Adhesive force	硬度 Hardness
双氰胺 Dicyandiamide	13	35	较差 Relatively bad	差 Bad	差 Bad	差 Bad
低分子聚酰胺 Low molecular polyamide	11	48	好 Good	好 Good	好 Good	较好 Quite good
乙二胺 Ethylenediamide	8	0.5	泛白 White	差 Bad	较差 Relatively bad	脆 Brittle
胺加成物 Amine of additional product	26	1.5	好 Good	较好 Quite good	好 Good	好 Good

1.3 油墨的配制

按配比称量好物料,先将改性环氧树脂、混合溶剂加入到烧杯中,加热搅拌成均匀液体,冷却至室温,加入油墨助剂,搅拌均匀,然后倒入球磨罐中,再加入钛白粉,球磨至细度达到要求为止,此为 A 组分。将胺加成物固化剂加入另一烧杯中,加入混合溶剂使其溶解,再加入促进剂,混合均匀,此为 B 组分。使用时,将 A B 两组分按一定比例混合,现配现用。

1.4 油墨性能测试

1.4.1 试样制备

先将油墨用稀释剂调整粘度适于涂片和印刷,将承印材料(电器塑料片和光亮平整的铜片)用丙酮擦拭表面,清除油污和脏物,晾干,然后浸涂上油墨或用手工移印标志,放于室温下固化 7 d,即用于性能测试

1.4.2 绝缘性能测试

按 GB-1981 有溶剂绝缘漆试验方法测定墨膜铜片表面电阻率和介电强度

1.4.3 附着力试验

按 GB1720-79 漆膜附着力测定方法测定涂有墨膜铜片的附着力

1.4.4 耐油性试验

将印有油墨标志的塑料片浸入 200# 汽油溶剂中,保持 24 h,取出清洗擦净,与原试样对比,发现标志不模糊,不变色,不脱落,附着力合格

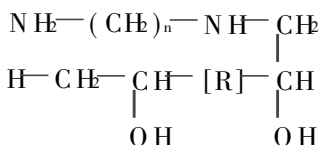
1.4.5 细度测定

按 GB-1724-79,用刮板细度计测定油墨的细度。

2 结果与讨论

2.1 固化剂选择与用量

选用环氧胺加成物作为室温固化剂,它是用环氧树脂和过量的多元胺反应得到的,其结构式为



由于环氧树脂种类多,分子量不同,多元胺也有好几

个品种,因此制得的胺加成物在用作油墨的固化剂时效果也有所不同,为此进行了实验筛选,结果见表 2 表 3

表 2 不同种类环氧树脂对墨膜性能的影响

Table 2 Effect of epoxy resins on the properties of ink film

环氧树脂 Epoxy resins	固化时间 Curing time (min)	墨膜性能 Properties of coating film		
		光泽 Lustre	附着力 Adhesive force	硬度 Hardness
CYD014	100	好 Good	一般 General	一般 General
CYD128	60	好 Good	较差 Relatively bad	一般 General
E-44	80	好 Good	好 Good	好 Good

表 3 不同种类的胺加成物对墨膜性能的影响

Table 3 Effect of amine additional products on the properties of the ink film

加成物编号 No. of additional products	固化时间 Curing time (min)	墨膜性能 Properties of coating film		
		光泽 Lustre	附着力 Adhesive force	流平性 Fluidity and smooth
1	60	好 Good	一般 General	好 Good
2	20	一般 General	差 Bad	好 Good
3	150	好 Good	一般 Generally	好 Good
4	90	好 Good	一般 Generally	好 Good
5	48	一般 General	差 Bad	好 Good
6	90	好 Good	好 Good	一般 General
7	120	好 Good	好 Good	好 Good

从表 2 表 3 结果看,采用中分子量的 E-44 环氧树脂以混合的多元胺制得的 7# 胺加成物固化剂,所得墨膜涂层的各项性能均较好。

2.2 连结料的改性与合成

连结料是油墨的主体,是油墨中起粘结作用的主要部分,即树脂部分。采用多异氰酸酯加成物对环氧树脂进行化学改性,目的是为了增加环氧树脂在室温下的固化性能,使树脂的粘附性能、韧性得到提高。

由于多异氰酸酯具有很高的化学活泼性,其用量的多少、反应条件的不同都会对树脂的储存期带来很大的影响,为此,我们进行了大量的实验探索,结果见表 4 表 5

可见,随着多异氰酸酯改性剂加入量的增加,油

表 4 不同改性剂改性结果比较

Table 4 The modified result of different modifying agents

改性剂 Modified agents	反应条件 Reactive conditions	结果 Result
#	40°C~80°C 1~2h	产物为浅黄色澄清液但存放 2 周后凝胶 The product was cleaning pale yellow fluid, but formed gel after storing of 2 weeks.
2#	40°C~50°C 2h	2 周后凝胶 The gel was formed after 2 weeks.
3#	70°C~80°C	浅黄色澄清液, 存放良好 The product was cleaning pale yellow fluid, and had good storing property.

表 5 不同改性剂用量对涂膜特征的影响

Table 5 Effect of different doses of modifying agents on the coating film

树脂 Resins	改性剂用量 Dose of modified agents(%)	墨膜特性 Properties of the coating film
环氧 CYD Epoxy CYD	0	光泽较差, 发脆, 易脱落 The film showed bad lustre, and was brittle and separated from the plastic easily.
# 改性树脂 1 # modified resin	5	光泽可以, 附着力较差 The film had lustrd, but the adhesive force was bad.
2# 改性树脂 2 # modified resin	10	光泽好, 附着力一般 The film had good lustre, but the adhesive force was general.
3# 改性树脂 3 # modified resin	15	光泽好, 附着力好 The lustre and adhesive force of film were good.
4# 改性树脂 4 # modified resin	20	无法进行改性, 立即凝胶 It can't be modified and formed the gel immediately.

墨的存放期变短, 不符合工艺要求, 所以选择 3# 改性树脂为较为理想的油墨树脂

### 2.3 溶剂的选择与配合

主要从溶解能力、混溶性、挥发干燥速度、与油墨其他物料反应性方面来选择溶剂。经过实验对比, 发现环氧树脂组分 A 用醇和芳香烃的混合溶剂或酮、醇和芳香烃的混合溶剂, 固化剂组分用醇和芳香烃的混合溶剂为宜。为满足印刷工艺的要求, 应使用部分高沸点的溶剂。

### 2.4 油墨的配方

根据油墨的色泽白色要求, 选择金红石型钛白粉为白色颜料, 并经过用量选择实验, 最后得出可行的油墨配方, 见表 6

试验结果表明, 油墨性能满足电器塑料印刷标志要求

### 2.5 油墨性能测试

油墨性能测试结果见表 7

## 3 结语

经过试验对比和筛选, 确定了塑料移印油墨连接

表 6 油墨配方

Table 6 The ink prescription

组分 Group	原料名称 Raw material	规格 Specifications	投料量(份) Adding quantity (portion)
A	改性环氧树脂 Modified epoxy resin	自制 Synthesized by ourself	100
	混合溶剂 Mixed solvent	工业品 Industrial product	100
	钛白粉 Titanium dioxide	工业品 Industrial product	100
	油墨助剂 Ink assistant	工业品 Industrial product	5~7
B	胺加成物固化剂 Curing agent of amine additional product	自制 Synthesized by ourself	50
	混合溶剂 Mixed solvent	工业品 Industrial product	50
	有机盐促进剂 Accelerator agent of organic salt	试剂 Chemical agent	2~5

表 7 油墨性能测试结果

Table 7 The testing result of the ink properties

项目 Item	性能 Properties
表面电阻系数 Coefficient of surface electrical resistance ( $\Omega$ )	$7 \times 10^{14}$
介电强度 Dielectric strength (KV/mm)	26
附着力(级) Adhesive force (grade)	<2
耐油性 Oil resistant	标志符号不模糊, 不变色, 不脱落, 附着力合格 The sign wasn't blurred, changed in colour and separated from the plastic. The adhesive force was qualified.
细度 Fine degree ( $\mu$ )	<15
贮存性(常温 6 个月) Storing property (at room temperature for 6 month)	油墨印刷工艺性好, 标志性能不变 The printing technology for the ink is good and the properties of the sign is unchangeable.

料、固化剂、溶剂及其他助剂的合成工艺、最佳配比及配制工艺。按此工艺所配制的油墨, 经过测试后结果表明, 其各项指标达到使用技术要求, 具有实用价值

### 参考文献

- 1 陈士杰. 涂料工艺. 北京: 化学工业出版社, 1994. 8.
- 2 金林生. 综述环氧树脂的增韧途径. 高分子材料, 1996, 1: 30.
- 3 孙勤良. 推荐一种新型环氧树脂增韧剂. 热固性树脂, 1990, (2): 60.

(责任编辑: 蒋汉明)