

# 凹版印刷油墨用耐溶剂稀释的聚氨酯树脂

孙理 (黄山中泽新材料有限公司, 安徽 黄山 245000)

**摘要:** 油墨用聚氨酯树脂连接料作为油墨的主要原材料, 起着分散颜料和连接基材的作用。聚氨酯树脂本身具有优异的耐黄变性能、对于薄膜基材具优异的附着牢度、与颜料有良好的亲和性和润湿性、良好的树脂相容性、优异的成膜性能将直接影响油墨的性能, 因此在很大程度上决定了油墨的粘度、粘连性、附着牢度、耐热性等性能。

**关键词:** 聚氨酯; 油墨; 耐溶剂稀释; 聚氨酯

## 0 引言

随着生活水平的提高, 人们对食品软包装的要求越来越高, 不仅对印刷品质关注度提高, 对生产过程中环境污染和印刷车间安全性等也倍加关注, 不仅市场上逐步以醇、酯溶性油墨替代苯、酮体系油墨, 并逐步开发形成环保油墨体系, 以适应市场需求。国内软包装凹版印刷复合油墨主要是以聚氨酯树脂作为油墨连接料使用, 随着经济的快速增长, 国内软包装凹版印刷复合油墨、食品包装印刷用油墨等呈现上升趋势。在软包装方面, 其材质多是 PET、BOPP 等材料, 而且需要一定的耐蒸煮、耐溶剂性能, 因此对连接料的应用要求越来越高。

由于聚氨酯的大分子主链上含有许多氨基甲酸酯基, 它由二(或多)异氰酸酯、二(或多)元醇与二(或多)元胺通过逐步聚合反应生成, 除了氨基甲酸酯基外, 大分子链上还往往含有醚基、酯基、脲基、酰胺基等基团, 导致大分子间很容易生成氢键。因此, 聚氨酯树脂具有优异的耐磨性、耐擦伤性、粘结性能、柔韧性和良好的低温性能, 以及高光泽、保光性, 尤其是脂肪族聚氨酯还具有耐紫外光性能, 以及良好的耐化学品性, 而且其应用性能具有较广泛的可调性, 可以满足各种不同的要求而广泛用于各个领域。因此, 聚氨酯树脂在油墨中的应用日趋活跃, 并成为重要的油墨连接料。<sup>[1-3]</sup>

目前, 醇酯溶型聚氨酯油墨连接料在油墨中占据举足轻重的位置, 在聚氨酯树脂配置成油墨后, 需要加入酯类或者醇类溶剂稀释到一定的粘度才能上印刷机印刷, 因此油墨与溶剂的稀释比就尤为重要, 能稀释更多的溶剂被越来越多的印刷厂所重视。因此, 聚氨酯树脂不仅品质性能被人们越来越重视, 对于聚氨酯树脂的耐使用性能也倍加关注。<sup>[4-5]</sup>

本文主要介绍了一种油墨用耐溶剂稀释的聚氨酯树脂制备及应用, 分析了不同工艺对聚氨酯树脂应用的影响。

## 1 聚氨酯树脂的合成

①主要原料: 聚酯二元醇(平均分子量 2000), 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI), 三羟甲基丙烷, 异佛尔酮二胺(IPDA), 正丙胺, 乙酸乙酯, 异丙醇等; ②实验过程: 确定 NCO/OH=1.05, 采用普通合成方法和梯度加料方法合成聚氨酯树脂。

### 1.1 普通方法合成

加入一定量的聚酯二元醇四口反应瓶中, 搅拌升温至 110℃抽真空脱水 1h, 降温至 50℃, 加入 IPDI 升温至 100℃反应 4.5h, 降温至 70℃, 加入乙酸乙酯, 测 NCO 在理论范围内后, 降温至 50℃, 加入乙酸乙酯后搅拌 0.5h, 用恒

压漏斗滴加 IPDA、正丙胺、异丙醇混合溶液至四口烧瓶中, 50℃反应 3h 后得到聚氨酯树脂。

### 1.2 梯度加料合成

加入一定量的聚酯二元醇四口反应瓶中, 搅拌升温至 110℃抽真空脱水 1h, 降温至 50℃, 加入 IPDI 升温至 100℃反应 1.5h, 降温至 70℃, 加入乙酸乙酯、三羟甲基丙烷, 升温至 80℃, 继续反应 3h, 测 NCO 在理论范围内后, 降温至 50℃, 加入乙酸乙酯后搅拌 0.5h, 用恒压漏斗滴加 IPDA、正丙胺、异丙醇混合溶液至四口烧瓶中, 50℃反应 3h 后得到聚氨酯树脂。

为了测试实验反应程度及聚氨酯结构, 对其进行了红外测试。

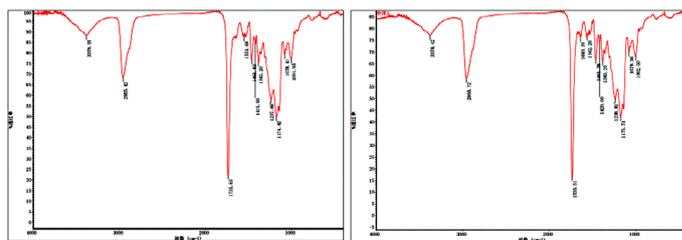


图 1

图 2

如图所示, 聚氨酯树脂的红外吸收峰强度及峰位置基本没有区别, 说明合成的聚氨酯树脂在结构上没有明显区别, 在图 1 中在 3379cm<sup>-1</sup>的吸收峰是 -NH 的伸缩振动峰, 2955cm<sup>-1</sup>是甲基或者亚甲基的 -CH 伸缩振动峰, 1735cm<sup>-1</sup>是氨基甲酸酯和酯基的 -C=O 伸缩振动峰, 1530cm<sup>-1</sup>是 -N-H 的变角振动峰和仲酰胺的 II 谱带峰, 图 1 和图 2 中 NCO (2273cm<sup>-1</sup>) 基团的特征峰未检出, 说明本实验合成出无 NCO 残留的聚氨酯树脂。

### 1.3 实验结果

指标	标准	普通样结果	梯度样结果
粘度 (MPa·s/25℃)	900-1400	1225	1275
固含量 (%)	30±1	30.6	30.6
外观	无色或浅黄色透明液体	浅黄色透明液体	浅黄透明液体

### 1.4 配制油墨后测试其应用性能

油墨配方: 钛白粉: 30%, 聚氨酯树脂: 30%, 分散树脂: 5%, 乙酸乙酯: 14%, 乙酸正丙酯: 17%, 异丙醇: 4%。

检测项目	普通样	梯度样
油墨细度	11	11
油墨稀释性	100%	130%
油墨粘度	25	25
PET 附着牢度	95%	95%
抗粘连性能	轻微粘连	不粘连
蒸煮性能	不耐蒸煮	耐蒸煮

备注：测试标准或方法如下：

- GBT 13217.3-2008 液体油墨细度检验方法；
- GBT 13217.4-2008 液体油墨粘度检验方法；
- GBT 13217.7-2009 液体油墨附着牢度检验方法；
- GBT 13217.8-2009 液体油墨抗粘连检验方法。

耐稀释性测定：把配置好的油墨用乙酸乙酯将油墨冲至固定粘度，得出所稀释溶剂的质量占油墨质量的比值。

注：本次性能测试将配置完成的油墨冲至油墨粘度 13s/25℃；

蒸煮性能测定：将试样放入蒸煮锅内，设置温度为 121℃，蒸煮时间为 40min，试验结束后，冷却至室温，观察是否有明显形变、层间剥离、热封部位剥离等异常现象。

## 2 结果分析与讨论

由以上测试结果可以看出，油墨的细度、粘度、PET 附着牢度与引入交联网状结构影响不大，油墨的稀释性、抗粘连性、蒸煮性能提升较明显。本文通过以多元醇和异氰酸酯反应，然后再用交联剂对聚氨酯树脂进行交联反应，在聚氨酯合成中引入交联网状立体结构，不仅限制了分子链的运动，而且使溶剂分子难以渗透，使得聚氨酯树

脂的耐溶剂稀释性随着交联度的提高而增强，有效地提高了聚氨酯的耐热性、耐溶剂溶解性、耐溶剂稀释性；在扩链时引入终止剂，控制了聚氨酯合成时反应太快而导致粘度急剧上升，使反应更容易控制。

### 参考文献：

- [1] 余德金. 高温耐蒸煮凹版复合油墨在配方设计中的选材问题 [J]. 中国涂料, 2005, 20(4): 38-40.
- [2] 韩永生. 耐蒸煮塑料油墨颜料的选择及应用 [J]. 印刷技术, 2004(6): 20-23.
- [3] 詹中贤, 朱长春. 油墨行业用聚氨酯胶黏剂的研究 [J]. 粘接, 2004, 25(3): 25-27.
- [4] 周文欣, 张卫红, 余立明等. 油墨用聚氨酯粘合剂的研究 [J]. 河南科学, 2000, 18(4): 381-383.
- [5] 王震, 杨建军, 吴明元等. 聚氨酯油墨的研究进展 [J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(1): 5-8.

### 作者简介：

孙理 (1991-), 男, 汉族, 籍贯: 安徽省黄山市歙县, 职称: 助理工程师, 学历: 本科。主要研究方向: 主要研究软包装油墨用聚氨酯树脂的合成及应用。

(上接第 223 页) 汞效率低, 储层物性较差; ZJ420-II~ZJ440 组的排驱压力和中值压力低、孔喉半径和喉道中值大、孔喉分选好、退汞效率高, 储层物性较好。

ZJ420-II 组、ZJ430 组和 ZJ440 组属于 I 类储层, 具有较好的储集性能, 为勘探开发的有利区域; ZJ410 组和 ZJ420-I 组为 III 类储层, 储集性能较差; ZJ420-II 组和 ZJ430 局部胶结储层属于 II 类储层。

### 参考文献：

- [1] 赵保青, 于福生, 朱筱敏等. 珠江口盆地古近系幕式构造活动与沉积耦合关系——以长昌—鹤山凹陷为例 [J]. 断块油气田, 2016, 23(3): 273-278.
- [2] 徐勇, 陈国俊, 马明等. 珠江口盆地白云凹陷晚渐新统—早中新统沉积特征及演化规律 [J]. 煤田地质与勘

探, 2016, 44(3): 1-9.

- [3] 陶泽, 林畅松, 张忠涛等. 珠江口盆地白云凹陷中新统韩江组中上部层序结构及深水重力流沉积 [J]. 古地理学报, 2017, 19(4): 623-634.
- [4] 韩银学, 王龙颖, 杨东升等. 珠江口盆地白云凹陷珠海组南部物源及其油气勘探意义 [J]. 天然气地球科学, 2017, 28(10): 1537-1545.
- [5] 孙兵, 刘立峰, 丁江辉. 鄂尔多斯盆地镇北地区延长组长 7 致密油储层特征及其综合评价 [J]. 大庆石油地质与开发, 2017, 36(4): 147-152.
- [6] 张晶晶. 断陷湖盆致密砂砾岩储层特征及主控因素 [J]. 大庆石油地质与开发, 2017, 36(6): 52-57.

(上接第 222 页) 结构的水力旋流器的排列布局具有明显的操作优势、较长的使用寿命和高效的除砂性能。

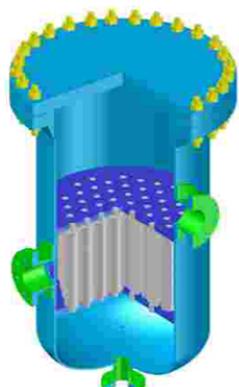


图 2 旋流除砂器内部结构

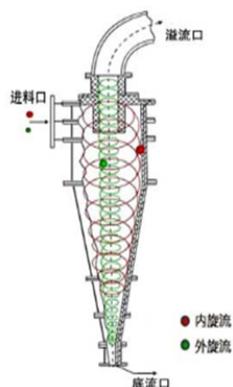


图 3 旋流除砂器工作原理

表 3 除砂器前后含砂量对比统计表

井号	B01	B02	B10
除砂器前含砂量	0.09%	0.08%	0.03%

除砂器后含砂量	0	0	0
---------	---	---	---

## 4 结论

① 油井适当出砂可协助建立原油的流通通道, 提高渗透率, 但出砂过多会导致地层坍塌;

② 油井出砂对电泵和地面流程的影响比较大, 含砂量较小的井液出砂可以通过地面设备进行除砂;

③ 生产井完井设计时要充分考虑出砂情况, 优化防砂方案, 尽可能避免生产井出砂;

④ 新井投产时, 初期保持较低生产压差生产, 生产制度调整要平稳, 避免引起较大波动。

### 参考文献：

- [1] 夏宏南. 埕岛油田防砂与采油工艺技术研究 [J]. 特种油气藏, 2007.
- [2] 韩保锋. 孤岛油田稠油井防砂工艺的研究与应用 [J]. 石油天然气学报, 2008.