



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104946016 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201510442222.3

审查员 邢亚晶

(22)申请日 2015.07.24

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104946016 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(73)专利权人 南京林业大学

地址 210037 江苏省南京市龙蟠路159号

(72)发明人 吴智慧 李慧敏 吴燕 桑瑞娟

闫小星

(74)专利代理机构 南京君陶专利商标代理有限

公司 32215

代理人 沈根水

(51)Int.Cl.

G09D 11/30(2014.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法

(57)摘要

本发明是一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法,其中生漆油墨,由UV-LED油墨,漆酚,环氧树脂,醛类化合物,丙烯酸类单体,稀释剂,催化剂,助剂组成。其调制方法,包括1)制得漆酚二甲苯溶液;2)交联反应;3)制得漆酚醛类聚合物;4)制得漆酚环氧树脂;5)制得漆酚环氧丙烯酸酯;6)搅拌滴加氨水或NaOH溶液中和至pH7-8;7)制得树脂油墨基础共混物;8)得到UV固化“生漆油墨”。优点:克服了生漆及改性生漆不可喷印阻塞喷头和固化时间长的问题,产品能够通过数码喷印设备直接被“打印”到基材表面,UV光瞬间固化,实现机械化作业。使漆艺彩绘从单纯传统人工制作向传统工艺和数字化相结合生产的转变。

1. 一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨,其特征是由下列原料及其质量百分比组成:UV-LED 油墨40%-90%,漆酚2%-50%,环氧树脂0-20%,醛类化合物0.01%-25%,丙烯酸类单体0.5%-20%,稀释剂1%-60%,催化剂0.05%-3%,助剂0-5%,上述原料的百分比之和为100%;

所述的UV-LED 油墨为UV油墨,主要成分包括:光引发剂、颜料、稀释单体、预聚物和助剂,在LED光源照射下可立即固化;

所述的漆酚是从安康漆、平利漆和城口漆的混合物,或安康漆和秦岭漆的混合物,或城口漆、毛坝漆和秦岭漆的混合物中用二甲苯溶液提取出的;其中,安康漆:平利漆:城口漆的质量比为1:1.5:1,安康漆:秦岭漆为1:0.5,城口漆:毛坝漆:秦岭漆的质量比为1.5:1:0.5,煎盘分数65% 以上,漆酚含量的质量比为50% 以上;

所述的醛类化合物为甲醛与糠醛或甲醛与三聚甲醛,其中,甲醛:糠醛的质量比为1:0.5,甲醛:三聚甲醛的质量比为1.5:1;

所述的丙烯酸类单体为己二醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯和新戊二醇二丙烯酸酯的混合物或二缩三乙二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯和三羟甲基丙烯三丙烯酸酯的混合物,其中己二醇二丙烯酸酯:邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯:新戊二醇二丙烯酸酯的质量比为1:2:1,二缩三乙二醇二丙烯酸酯:二缩三丙二醇二丙烯酸酯:三羟甲基丙烯三丙烯酸酯的质量比为1:1:1;

所述的稀释剂为二甲苯与乙醇的混合物或环己酮与丙酮的混合物,其中,二甲苯:乙醇的质量比为2:1,环己酮:丙酮的质量比为2:1;

所述的催化剂为氯化铵与氢氧化钾的混合或氢氧化钡与氢氧化钙的混合,其中,氯化铵:氢氧化钾的质量比为1:0.5,氢氧化钡与氢氧化钙的质量比为2:1;

所述的助剂为分散剂、光引发剂、光敏剂、消泡剂、阻聚剂、润湿剂或流平剂。

一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法

技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法,属于数码喷墨印刷技术、UV固化技术、生漆等多个技术领域。针对生漆因自身粘稠不能用于小孔径喷涂的缺陷,通过对生漆与油墨的改性处理实现漆艺彩绘从单纯传统手工制作向传统工艺和数字化相结合生产的转变。

背景技术

[0002] 以中国生漆为例,生漆的化学成分主要是漆酚(60%~70%)、漆多糖(5%~7%)、漆酶(<1.0%)和水分(20%~30%)。生漆漆膜具有突出的耐久性、高装饰性、抗菌性、氧化稳定性、耐腐蚀性及环境友好性等优良性能,被广泛应用。但生漆因其涂饰工艺周期长、成本高、效率低、具有很强的致敏性、耐碱与耐紫外线较差并且难以喷涂工艺要求高且工序复杂,在日常生产中难以满足现代工业化生产的条件要求。生漆中的主要成份是漆酚,漆酚是邻苯二酚的衍生物,苯环上有两个酚羟基,又含不止一个C=C双键的长侧链,能够进行多种化学反应。苯环上羟基是邻、对位取代反应的定位基团,羟基本身以及侧链的C=C双键都是易起化学反应的活泼点。

[0003] 而数码喷印技术是当今发展最快的技术领域之一,它是一种无接触、无压力、无印版的数字成像技术。UV油墨在光固化印刷技术中有着有机挥发物零排放、低能耗、适合于各种承印物、即时干燥而喷墨前不干燥、对喷头无堵塞等特点。目前在印刷行业,光固化技术是一种较为先进的新技术,光固化技术又主要以紫外光光固化为主,其余还有红外光、可见光固化等。UV固化是指利用紫外线的能量,使油墨连结料的分子产生聚合,是固化墨滴的一种技术,具有干燥迅速,可在线作业;无挥发性溶剂,减少环境污染;节省能源消耗;印品稳定性好等优点。将生漆与数码喷印技术、UV固化技术结合起来对于家具制造行业也是一种新的契机。

[0004] 预聚物是油墨中的主要成膜物质,它的性能决定了油墨成膜的主要性能。而光固化油墨的预聚物中一般有C=C双键和环氧基团,在光照下可以进一步反应。而生漆中的漆酚也可以进行环氧改性,将生漆改形成为充当一种预聚物,调配成一种UV光固化油墨,使此油墨具有生漆及油墨二者共同的优点,具有空前的意义。

[0005] 目前国内将生漆与数码喷印技术结合到一起的研究非常有限,并未发现将UV油墨与生漆及改性生漆结合起来用于数码喷印技术和UV固化技术的研究和专利文献。

发明内容

[0006] 本发明提出的是一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法,其目的主要是克服传统生漆不能从数码喷印设备喷头中下喷出来,易堵塞喷头,且固化时间长的缺陷,结合UV油墨的调制过程,将改性生漆与UV油墨制造技术结合,调制成一种既可以数码喷印,不堵塞喷头,又可以通过UV固化的新型“生漆油墨”,使调配得到的“生漆油墨”兼具生漆和UV油墨二者的优良性能,实现生漆涂饰领域与数码喷印技术领域的跨学科结合和创新,

满足现代工业化生产需求。用新的反应机理合成新的树脂与油墨调配,使得调配的“生漆油墨”可以在不堵塞喷头的情况下从数码喷墨印刷设备中喷出,且瞬间UV光固化,具有生漆和UV油墨二者的优良性能,克服原有技术的缺陷。

[0007] 本发明的技术解决方案:

[0008] 一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨,由下列原料及其质量百分比组成:UV-LED油墨40%–90%,漆酚2%–50%,环氧树脂0–20%,醛类化合物0.01%–25%,丙烯酸类单体0.5%–20%,稀释剂1%–60%,催化剂0.05%–3%,助剂0–5%,上述原料的百分比之和为100%。

[0009] 一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨的调制方法,包括如下步骤:

[0010] 1) 首先从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他生漆中用二甲苯在三口烧瓶中以质量1:1的比例提取漆酚,静置后取上层清液,得到漆酚二甲苯溶液或用乙醇和丙酮提取;

[0011] 2) 然后对漆酚溶液放置反应釜中,加入10%–50%的醛类化合物,将温度控制在30–70℃进行反应0.2–2h,交联反应达到要求后停止反应;

[0012] 3) 反应结束后持续升温脱水,温度达到136℃水脱净,得到漆酚醛类聚合物;

[0013] 4) 将所得的漆酚醛类树脂继续放在反应釜中,加入一定量的环氧树脂和阻聚剂,控制温度在35–70℃进行反应0.1–2h,反应结束后停止反应,持续升温脱水,得到漆酚环氧树脂;

[0014] 5) 在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中,加入一定量的漆酚环氧树脂和阻聚剂,缓慢搅拌加热到70℃,再缓慢滴加丙烯酸和催化剂的混合液,加热、搅拌,升温到95℃,严格控制反应温度,反应1h后每隔25min取样测试反应体系酸值,酸值降到5mgKOH/g后停止反应,降温得到漆酚环氧丙烯酸酯;

[0015] 6) 在装有搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中,加入一定量的乙醇后搅拌加热至其回流温度(约85℃),待回流稳定后,在20min内滴加完约2/5的丙烯酸类单体。滴加完约过15–20min后,再开始滴加溶解好的漆酚环氧丙烯酸酯和剩余的丙烯酸类单体,滴加1–3h;滴加完毕后,升温至80–85℃保温反应2h,中间同时添加适量的光引发剂;然后,降温至50℃,搅拌滴加氨水或NaOH溶液中和至pH7–8,然后保温搅拌20–30min出料;

[0016] 7) 将所得的树脂放入搅拌器,加入一定量的UV油墨搅拌10–30min,然后超声分散15–30min,得到树脂油墨基础共混物;

[0017] 8) 选择合适的稀释剂和助剂加入体系中进行调配,混合搅拌后超声0–15min,得到可用于数码喷印设备的UV固化“生漆油墨”。

[0018] 本发明的优点及创新点:克服了生漆及改性生漆不可喷印阻塞喷头和固化时间长的问题,制成的“生漆油墨”不仅能够通过数码喷印设备直接被“打印”到基材表面,而且弥补了传统生漆及改性漆干燥条件苛刻及耗时的缺陷,可以通过UV光瞬间固化,整个过程不超过30秒,可实现机械化作业。同时,制成的“生漆油墨”既保留了原有生漆漆膜附着力高、耐酸、耐碱、耐水、耐油、耐磨、光泽度高的优点,同时漆液继承了UV油墨完美的光泽度、色彩,瞬间固化、不堵塞喷头、低污染、喷印质量耐抗性佳、适用于各种基材的优点,集合了UV-LED油墨与改性生漆二者的优点,合成工艺简单、条件易于控制、漆膜性能佳,能够广泛用于装饰、家具、建筑、电子、机械、化工等领域,本发明创造性地应用了“数码喷印技术”和“UV固

化技术”，并结合传统工艺，实现了数码喷印技术的集成创新，使得漆艺彩绘从单纯传统人工制作向传统工艺和数字化相结合生产的转变。

具体实施方式

[0019] 1. 一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨，其特征是由下列原料及其质量百分比组成：UV-LED油墨40%–90%，漆酚2%–50%，环氧树脂0–20%，醛类化合物0.01%–25%，丙烯酸类单体0.5%–20%，稀释剂1%–60%，催化剂0.05%–3%，助剂0–5%，上述原料的百分比之和为100%。

[0020] 所述UV-LED油墨为UV油墨，主要成分包括：光引发剂、颜料、稀释单体、预聚物和助剂，在LED光源照射下可立即固化。

[0021] 所述漆酚是从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆中的一种或一种以上漆中用二甲苯溶液提取出的；其中，安康漆：平利漆：城口漆的质量比为1:1.5:1，安康漆：秦岭漆为1:0.5，城口漆：毛坝漆：秦岭漆的质量比为1.5:1:0.5，煎盘分数65%以上，漆酚含量的质量比为50%以上。

[0022] 所述醛类化合物为甲醛、糠醛、酚醛、三聚甲醛中的一种或几种，其中，甲醛：糠醛的质量比为1:0.5，甲醛：三聚甲醛的质量比为1.5:1。

[0023] 所述丙烯酸类单体为己二醇二丙烯酸酯、二缩三丙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、二缩三乙二醇二丙烯酸酯、邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烯三丙烯酸酯中的一种或二种以上。其中质量比为己二醇二丙烯酸酯：邻苯二甲酸二乙醇二丙烯酸酯：新戊二醇二丙烯酸酯的质量比为1:2:1，二缩三乙二醇二丙烯酸酯：二缩三丙二醇二丙烯酸酯：三羟甲基丙烯三丙烯酸酯的质量比为1:1:1。

[0024] 所述稀释剂为二甲苯、乙醇、丙酮、环己酮、防白水（乙二醇单丁醚、乙二醇一丁醚）、溶剂油（IP2028）中的一种或一种以上，其中，二甲苯：乙醇的质量比为2:1，环己酮：丙酮的质量比为2:1。

[0025] 所述催化剂为氨水、氯化铵、氢氧化钾、氢氧化钡、氢氧化钙、叔胺类有机碱中的一种或二种以上，其中，氯化铵：氢氧化钾的质量比为1:0.5，氢氧化钡与氢氧化钙的质量比为2:1。

[0026] 所述的助剂为分散剂、光引发剂、光敏剂、消泡剂、阻聚剂、润湿剂或流平剂。

[0027] 一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨的调制方法，包括如下步骤：

[0028] 1) 首先从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他生漆中用二甲苯在三口烧瓶中以质量1:1的比例提取漆酚，静置后取上层清液，得到漆酚二甲苯溶液或用乙醇和丙酮提取；

[0029] 2) 然后对漆酚溶液放置反应釜中，加入10%–50%的醛类化合物，将温度控制在30–70℃进行反应0.2–2h，交联反应达到要求后停止反应；

[0030] 3) 反应结束后持续升温脱水，温度达到136℃水脱净，得到漆酚醛类聚合物；

[0031] 4) 将所得的漆酚醛类树脂继续放在反应釜中，加入一定量的环氧树脂和阻聚剂，控制温度在35–70℃进行反应0.1–2h，反应结束后停止反应，持续升温脱水，得到漆酚环氧树脂；

[0032] 5) 在装有搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中，加入一定量的漆酚环氧树脂和阻聚剂，缓慢搅拌加热到70℃，再缓慢滴加丙烯酸和催化剂的混合液，加热、

搅拌,升温到95℃,严格控制反应温度,反应1h后每隔25min取样测试反应体系酸值,酸值降到5mgKOH/g后停止反应,降温得到漆酚环氧丙烯酸酯;

[0033] 6)在装有搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中,加入一定量的乙醇后搅拌加热至其回流温度85℃,待回流稳定后,在20min内滴加完2/5的丙烯酸类单体;滴加完过15-20min后,再开始滴加溶解好的漆酚环氧丙烯酸酯和剩余的丙烯酸类单体,滴加1-3h;滴加完毕后,升温至80-85℃保温反应2h,中间同时添加适量的光引发剂;然后,降温至50℃,搅拌滴加氨水或NaOH溶液中和至pH7-8,然后保温搅拌20-30min出料;

[0034] 7)将所得的树脂放入搅拌器,加入一定量的UV油墨搅拌10-30min,然后超声分散15-30min,得到树脂油墨基础共混物;

[0035] 8)选择合适的稀释剂和助剂加入体系中进行调配,混合搅拌后超声0-15min,得到可用于数码喷印设备的UV固化“生漆油墨”。

[0036] 以下通过具体的实施例对本发明的上述内容作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下实例。凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的技术范围。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例的一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法中,各组分的质量百分比如下:

[0039]

组分名称	质量百分比 (%)
漆酚	10
糠醛	2
环氧树脂	3
氨水	0.25
环己酮	13
UV油墨	70
分散剂	0.05
阻聚剂	0.05
光引发剂	0.15
己二醇二丙烯酸酯	1.5

[0040] 按上述质量比配方,所述漆酚选用从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他地区所产生漆之一种或一种以上提取,煎盘分数65%以上,漆酚含量为50%以上。

[0041] 按上述质量比配方,将漆酚溶液和糠醛放置反应釜中,通入氮气,温度控制在60℃左右进行反应0.5-1h,然后升温脱水得到漆酚糠醛树脂。再在漆酚糠醛树脂加入环氧树脂得到漆酚环氧树脂,接着加入丙烯酸单体及分散剂搅拌,过滤后与UV油墨和适量助剂放入搅拌器搅拌、超声分散,混合搅拌后超声15min,得到生漆油墨。

[0042] 实施例2

[0043] 本实施例的一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法中,各组分的质量百分比如下:

[0044]

组分名称	质量百分比 (%)
漆酚	12
甲醛	3
环氧树脂	5
氢氧化钡溶液	0.3
叔苯胺类有机碱	0.2
二甲苯	15.2
阻聚剂	0.05
分散剂	0.05
光引发剂	0.2
UV油墨	63
丙烯酸酯	1

[0045] 按上述质量比配方,所述漆酚选用从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他地区所产生漆之一种或一种以上提取,煎盘分数65%以上,漆酚含量为50%以上。

[0046] 按上述质量比配方,将漆酚溶液和甲醛放置反应釜中,在温度控制在60℃左右进行反应0.5-1h,交联反应达到要求后停止反应。反应结束后持续升温脱水,温度达到136℃左右水脱净,得到漆酚缩甲醛树脂。再在反应釜中加入环氧树脂在60℃左右进行反应0.5-2h,反应结束后停止反应。持续升温脱水,得到漆酚环氧树脂。接着加入丙烯酸单体及分散剂搅拌,过滤后与UV油墨和适量助剂放入搅拌器搅拌、超声分散,混合搅拌后超声15min,得到生漆油墨。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例的一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨及其调制方法中,各组分的质量百分比如下:

[0049]

组分名称	质量百分比 (%)
漆酚	20
甲醛	6
环氧树脂	8
阻聚剂	0.06
分散剂	0.06
光引发剂	0.15
氨水	0.53
二甲苯	20.2
UV油墨	40
己二醇二丙烯酸酯	5

[0050] 按上述质量比配方,所述漆酚选用从安康漆、平利漆、城口漆、毛坝漆、秦岭漆或者其他地区所产生漆之一种或一种以上提取,煎盘分数65%以上,漆酚含量为50%以上。

[0051] 按上述质量比配方,将漆酚溶液和甲醛放置反应釜中,在温度控制在60℃左右进

行反应0.5-1h,交联反应达到要求后停止反应。反应结束后持续升温脱水,温度达到136℃左右水脱净,得到漆酚缩甲醛树脂。再在反应釜中加入环氧树脂在60℃左右进行反应0.5-2h,反应结束后停止反应。持续升温脱水,得到漆酚环氧树脂。接着加入丙烯酸单体及分散剂搅拌,过滤后与UV油墨和适量助剂放入搅拌器搅拌、超声分散,混合搅拌后超声15min,得到生漆油墨。

[0052] 上述实施例制备的一种用于数码喷印与UV固化的生漆油墨的技术性能参见表1。

[0053] 表1性能指标

[0054]

项目	指标	检验方法
漆膜外观	棕红色	
油墨粒径	小于5 μ m	激光粒度仪
固含量,%	29%	GB/T 1725-2007
UV光固化时间,s	2-20	GB/T 6753.2
黏度,(涂-4杯),s	12-20	GB/T 1723
表面张力,mN/m	30-60	GB/T 22237
冻融稳定性	表面张力及黏度变化率未超20%	QB/T 2730.1
贮存稳定性	表面张力及黏度变化率未超20%	QB/T 2730.1
附着力,级	1-2	GB/T 4893.4
耐磨性	4H	GB/T 4893.8
耐水性	漆膜完好	GB/T 1733
耐硫酸性	漆膜完好	GB/T 9274.1
耐盐水性(氯化钠)	漆膜完好	GB/T 10834
耐汽油性	漆膜完好	GB/T 1734