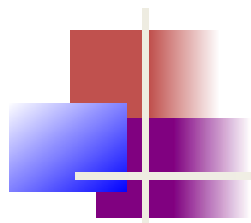


环保丝网油墨技术现状 及未来发展趋势

洋紫荆油墨有限公司
杨爱军

2013-10-10



主要内容

1. 丝网油墨的主要环保要求
2. UV固化丝网油墨的特性
3. EB固化丝网油墨的特性
4. LED固化丝网油墨的特性
5. 水性/水性UV丝网油墨的特性

洋紫荆油墨简介

上市代码：408
年销售额：100亿

叶氏化工集团

洋紫荆油墨有限公司

恒昌石油化工有限公司

紫荆花制漆有限公司

江门谦信有限公司

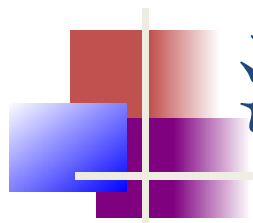
大昌树脂有限公司

凌志 / 太平洋润滑油

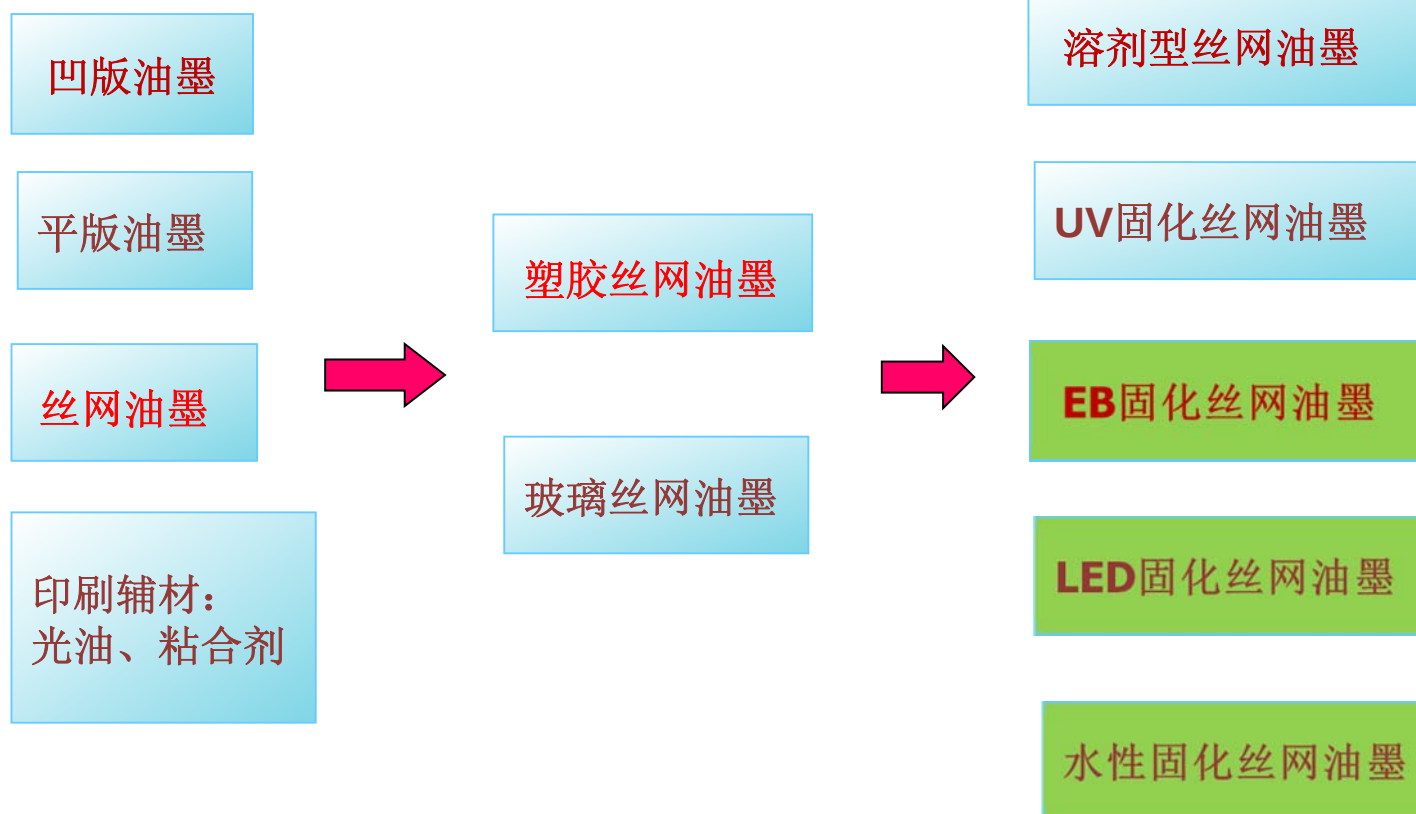
广东中山

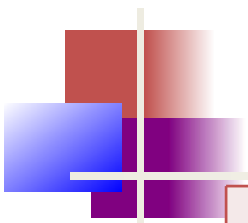
浙江桐乡

河北沧州



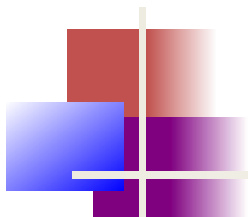
洋紫荆产品介绍





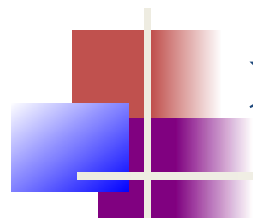
1.丝网油墨中常见有害物资种类

序号	有害物质种类	序号	有害物质种类
1	多环芳烃(PAHs)	8	壬基酚(Nonyl phenols)
2	全氟辛烷磺酰基化合物(PFOS)	9	烷基酚聚氧乙烯醚(APEO)
3	全氟辛酸及盐类和酯类(PFOA)	10	有机锡化合物(Organotins)
4	双酚A(BPA)、四溴双酚A(TBBP-A)	11	苯并三唑(Benzotriazole)
5	六溴环十二烷(HBCDD)	12	重金属
6	短链氯化石蜡(SCCP)、中链氯化石蜡(MCCP)	13	多溴联苯(PBBs)及多溴联苯醚(PBDEs)
7	塑化剂	14	VOC



丝网油墨中有害物质的危险特性

- PBT (persistent,bioaccumulative and toxic)：持久性、生物蓄积性和毒性，即分别会在自然中不容易通过生物降解或其他进程分解、能够在生物体内蓄积甚至在食物链内累积；
- CMR (carcinogenic, mutagenic and toxic for reproduction)：致癌毒性、诱导有机体突变性(基因诱变性)毒性、生殖毒性，即分别会导致癌症；致变异和致畸；
- 干扰内分泌：即使剂量极低，也有类荷尔蒙作用或能改变荷尔蒙系统；
- 神经系统毒性：毒害神经系统。



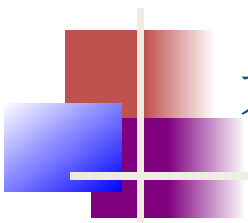
有害物质相关法规

- 重金属相关法规
- 增塑剂相关法规
- ROHS指令
- RDACH指令
- VOC法规

重金属相关法规汇总表

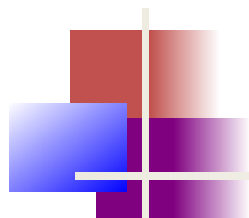
项目标准	16CFR 1303	ASTM F963	EN 71-3	加拿大危险品法令	RoHS	GB 18581、GB18582	GB 24613	SONY SS-00259	MATTEL QSOP 3600	MATTEL RMS 0006-2901	HASBRO SRS 018	94/62/ EC	CREATA CQOP08	ST 2002
T-Pb	90	600	——	600	1000	——	600	100	40	20	20	——	90	——
S1-Pb	——	90	160	——	——	90	90	——	90	30	20	——	30	90
S1-As	——	25	47	——	——	——	25	——	25	15	25	——	15	25
S2-As	——	——	——	1000	——	——	——	——	1000	——	100	——	——	——
S1-Sb	——	60	560	——	——	——	60	——	60	25	60	——	20	60
S2-Sb	——	——	——	1000	——	——	——	——	1000	400	1000	——	——	——
S1-Ba	——	1000	18750	——	——	——	1000	——	500	350	350	——	120	1000
S2-Ba	——	——	——	1000	——	——	——	——	1000	——	1000	——	——	——
T-Cd	——	——	——	——	100	——	——	5	75	17(56)	40	——	——	——
S1-Cd	——	75	17	——	——	75	75	——	75	12	17	——	25	75
S2-Cd	——	——	——	1000	——	——	——	——	1000	400	1000	——	——	——
T-Cr	——	——	——	——	——	——	——	——	——	60	750	——	——	——
S1-Cr	——	60	460(III)	——	——	60	60	——	60	45	60	——	20	60
Cr ⁶⁺	——	——	——	——	1000	——	——	5	——	——	——	——	——	——
T-Hg	——	——	——	10	1000	——	——	5	10	10	5	——	——	——
S1-Hg	——	60	94	——	——	60	60	——	25	——	5	——	20	60
S1-Se	——	500	460	——	——	——	500	——	300	345	500	——	200	500
S2-Se	——	——	——	1000	——	——	——	——	1000	——	1000	——	——	——
T-Hg+T-Cd+T-Pb+Cr ⁶⁺	——	——	——	——	——	——	——	100	——	——	——	100	——	——
S1-Al	——	——	70000	——	——	——	——	——	70000	49000	——	——	——	——
S1-B	——	——	15000	——	——	——	——	——	15000	11250	——	——	——	——
S1-Co	——	——	130	——	——	——	——	——	130	84	——	——	——	——
S1-Cu	——	——	7700	——	——	——	——	——	7700	5775	——	——	——	——
S1-Mn	——	——	15000	——	——	——	——	——	15000	11250	——	——	——	——
T-Ni	——	——	——	——	——	——	——	——	10000	7500	——	——	——	——
S1-Ni	——	——	930	——	——	——	——	——	930	697	——	——	——	——
S1-Sr	——	——	56000	——	——	——	——	——	56000	42000	——	——	——	——
S1-Sn	——	——	180000	——	——	——	——	——	180000	2.5	——	——	——	——
S1-Zn	——	——	46000	——	——	——	——	——	46000	34500	——	——	——	——
S1-Cr(VI)	——	——	0.2	——	——	——	——	——	0.2*	——	——	——	——	——
S1-Organic Tin	——	——	12	——	——	——	——	——	12	9	——	——	——	——

备注：T代表总含量要求；S1：代表溶解性方法1要求；S2代表溶解性方法2要求。带*项不要求检测。



有机锡包括以下14种有机化合物

- 甲基锡二甲基锡，二正丙基锡，正辛基锡，二丁基锡，二正辛基锡，二苯基锡，三丁基锡，三苯基锡，四丁基锡，单丁基锡，三辛基锡，三丙基锡，三环己基锡。
- 需用GCMS检测，总量小于14ppm

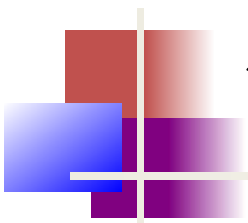


塑化剂——邻苯二甲酸酯（phthalate）

1. 定义：邻苯二甲酸酯，又称酞酸酯，缩写PAE，是邻苯二甲酸形成的酯的统称。当被用作[塑料增塑剂](#)时，一般指的是邻苯二甲酸与4~15个碳的醇形成的酯。
2. 用途：邻苯二甲酸酯是一类能起到软化作用的化学品。它被普遍应用于玩具、食品包装、乙烯地板、壁纸、清洁剂、指甲油、喷雾剂、洗发水和沐浴液等数百种产品中。
3. 塑化剂的危害：
 - ❑ 可干扰[内分泌](#)，使男子[精液](#)量和精子数量减少，精子运动能力低下，精子形态异常，严重的会导致睾丸癌，是造成男子生殖问题的“罪魁祸首”。
 - 1. 很多化妆品的芳香成分也含有该物质。化妆品中的这种物质会通过女性的呼吸系统和皮肤进入体内，如果过多使用，会增加女性患乳腺癌的几率，还会危害到她们未来生育的男婴的生殖系统。

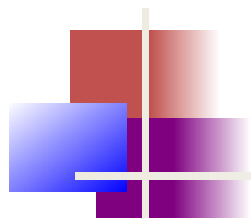
塑化剂相关法规汇总表(重点监控8种)

类别	2005/84 /EC	QSOP3610	华盛顿州儿童 安全产品法令	ASTM F963	SRS- 046	沃尔玛限 量
邻苯二甲酸二丁基酯 (DBP)	—	0.1%	0.1%	—	—	—
邻苯二甲酸二乙基己酯 (DEHP)	—	0.1%	0.1%	3%	—	—
邻苯二甲酸丁基苈基酯 (BBP)	—	0.1%	0.1%	—	—	—
以上三种邻苯总和	0.1%		—	—	0.1%	—
邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)		0.1%				
以上四种邻苯总和		0.1%				
邻苯二甲酸二异壬酯 (DINP)	—	—	0.1%	—	—	—
邻苯二甲酸二正辛基酯 (DNOP)	—	—	0.1%	—	—	—
邻苯二甲酸二异癸基酯 (DIDP)	—	0.1%	0.1%	—	—	—
以上三种邻苯总和	0.1%	0.1%	—	—	0.1%	—
以上六种邻苯总和	—		0.1%	—	—	0.1%
邻苯二甲酸二正己酯 (DnHP)	—	0.1%	—	—	—	—



邻苯二甲酸酯限量要求汇总表(非重点监控7种)

化合物COMPOUND	限量 (% W / W)	总和限量 (% W / W)
邻苯二甲酸二甲酯 (DMP)	--	0.1
邻苯二甲酸二乙酯 (DEP)	--	
邻苯二甲酸二戊酯 (DPP)	--	
邻苯二甲酸二壬酯 (DNP)	--	
邻苯二甲酸二环己酯 (DCHP)	--	
邻苯二甲酸二丙酯 (DPRP)	--	
邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP)	--	



ROHS指令

A、指令号及名称

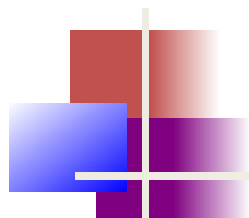
2002/95/EC。

关于在电子电气设备中限制使用某些有害物质指令
(Restriction of use of certain Hazardous Substances in EEE)
(ROHS)。

B、背景及目的

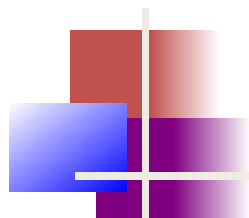
为制定欧盟会员国共同规范以限制有害物质在电子电器产品中的使用，并通过妥善的回收及处理废弃电子电器产品达到保护人类健康的目的。

2003年1月27日公布，2006年7月1日生效。



ROHS指令限制物质

有害物质限量（占各均质材料重量百分比）			
物质	限量	物质	限量
铅(Pb)	0.1%	六价铬(Cr ⁶⁺)	0.1%
汞(Hg)	0.1%	多溴联苯(PBBs)	0.1%
镉(Cd)	0.01%	多溴联苯醚(PBDEs)	0.1%



最新ROHS指令

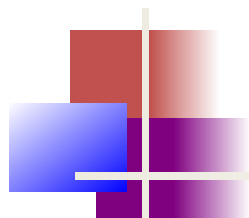
- 2011年7月，欧盟委员会发布了ROHS修订指令：2011/65/EU。
- 生效日期：2011年7月21日。同时，2002/95/EC废除。
- 新指令对有害物质清单及限量未做任何的变化，未来将优先考虑以下物质对人类健康和环境的风险。

HBCDD：六溴环十二烷

DEHP：邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯

BBP：邻苯二甲酸丁苄酯

DBP：邻苯二甲酸二丁基酯



REACH

A、指令号及名称

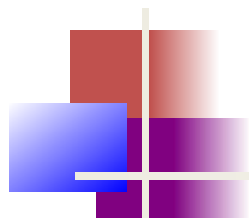
EC/1907/2006

化学品注册、评估、许可和限制（Chemicals Concerning the Registration、Evaluation、Authorization and Restriction of Chemicals）

B、背景及目的

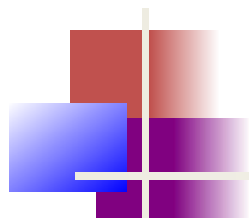
目前欧盟的化学品管理体系是由不同历史时期的指令和制度拼凑起来的，对“已有”化学品和“新”化学品采用不同的规定。

“已有”化学品和“新”化学品的区别是基于欧盟法规793/93的规定以1981 年为界（1971年1月1日到1981年9月18日）。



REACH高度关注物质（SVHC）

批次	公布日期	物质数量	备注
第一批	2008.10.28	15	
第二批	2010.01.13	15	2010.03.30增加一种。
第三批	2010.06.18	8	
第四批	2010.12.15	8	
第五批	2011.06.30	7	
第六批	2011.12.19	20	
第七批	2012.06.18	13	
第八批	2012.12.26	54	

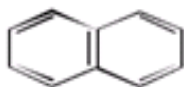


多环芳烃来源及毒性

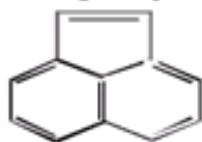
- PAHs即多环芳烃Polycyclic aromatic hydrocarbons，是由多个苯环组成的不含杂原子和基团取代的碳氢化合物。
- PAH具有一定的挥发性，可通过呼吸、皮肤、食物、饮用水等接触途径进入人体
- 在人体中累积导致内分泌失调、生殖器和器官畸形、癌症。
- 目前，发现的PAHs超过200种，已经确认致癌的有30种，其中苯并芘（BaP）是危害最大的一种，属于强致癌物质。

常见多环芳烃种类

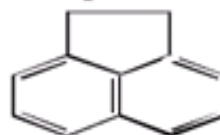
Naphthalene



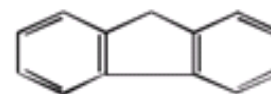
Acenaphthylene



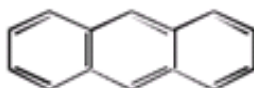
Acenaphthene



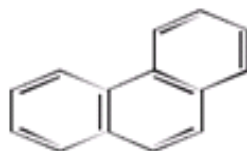
Fluorene



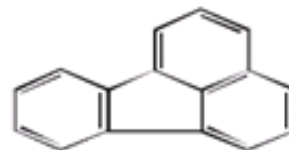
Anthracene



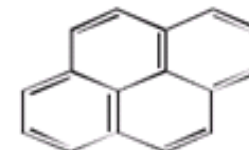
Phenanthrene



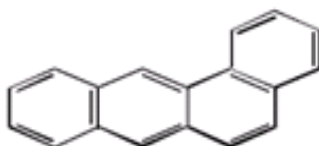
Fluoranthene



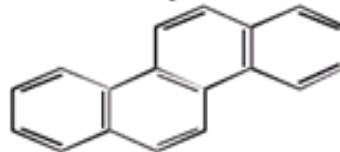
Pyrene



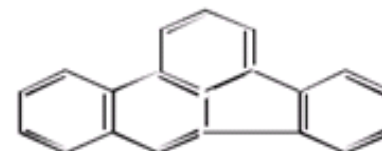
Benzo(a) anthracene



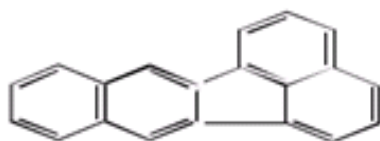
Chrysene



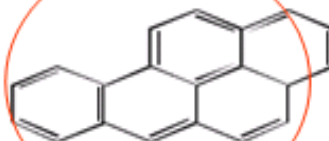
Benzo(b) fluoranthene



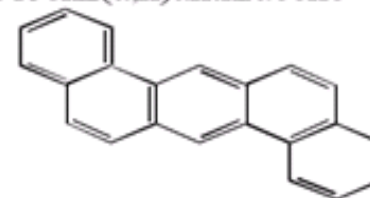
Benzo(k) fluoranthene



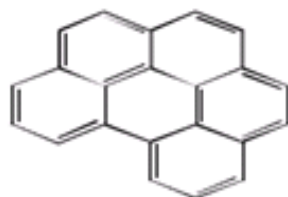
Benzo(a)pyrene



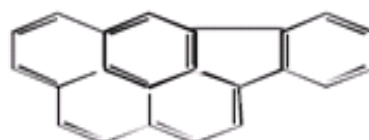
Dibenz(a,h)anthracene

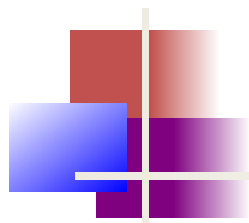


Benzo(g,h,i)perylene



Indeno(1,2,3-cd)pyrene



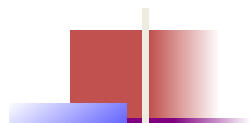


REACH法规中对多环芳烃的限制

欧盟REACH法规第50项对PAHs进行了管控，限制要求与指令2005/69/EC（欧盟包装物指令）相同。

- 苯并芘（BaP）含量应低于1 mg/kg;
- 8种PAHs（BaP, BeP, BaA, CHR, BbFA, BjFA, BkFA, DBA_hA）总含量应低于10 mg/kg。

此外，由于PAHs族中的蒽由于其持久性、生物积累性、毒性性质，被列入REACH法规中第一批SVHC清单中。



VOC=Volatile Organic Compounds

中文：挥发性有机化合物，是指在常温状态下容易挥发的有机化合物



世界卫生组织

除农药外的，
所有沸点在50
~260℃之间的
有机化合物



欧盟

20℃下，蒸汽压
大于0.01kpa的
所有有机化合物



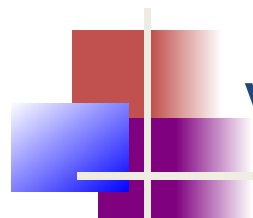
美国国家环保局

参与大气光化
学反应的所有
含碳化合物



澳大利亚环保署

25℃下，蒸汽
压大于0.27kpa
的所有有机化
合物



VOC国内相关标准

GB18581-2009: 室内装饰装修材料 溶剂型木器涂料中有害物质限量

GB18582-2008: 室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量

GB18583-2008: 室内装饰装修材料 胶粘剂中有害物质限量

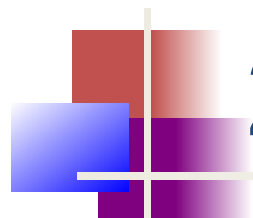
GB 24410-2009: 室内装饰装修材料 水性木器涂料中有害物质限量

GB24613-2009: 玩具用涂料中有害物质限量

YC 263-2008 : 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量

YC 263-2008 卷烟条与盒包装纸中挥发性有机化合物的限量

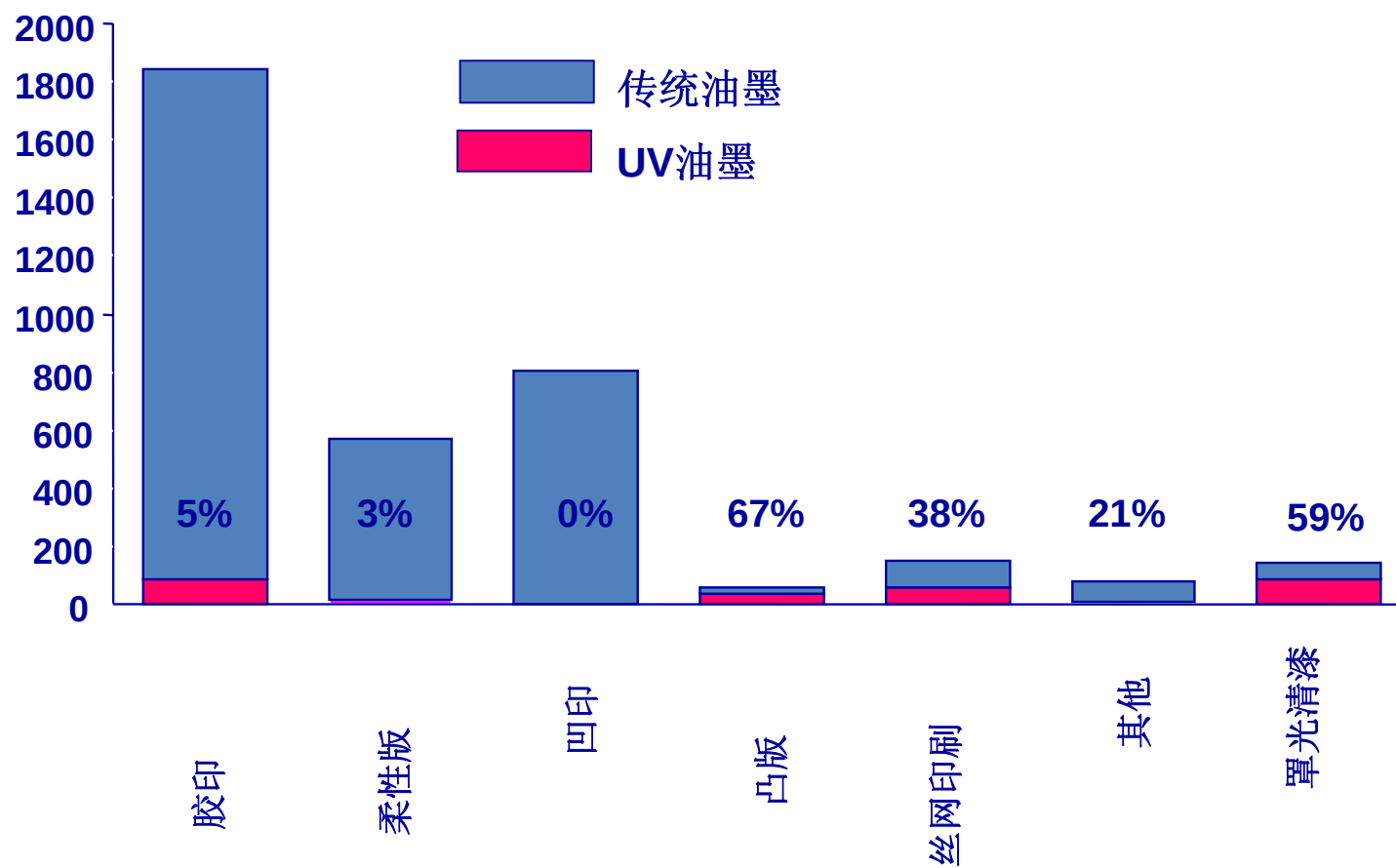
序号	化合物名称	分子式	指标/(mg/m ²)
0	苯	C ₆ H ₆	0.01
1	乙醇	C ₂ H ₅ O	50.0
2	异丙醇	C ₃ H ₈ O	5.0
3	丙酮	C ₃ H ₆ O	1.0
4	丁酮	C ₄ H ₈ O	0.5
5	乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O ₂	10.0
6	乙酸异丙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	5.0
7	正丁醇	C ₄ H ₁₀ O	2.5
8	丙二醇甲醚	C ₄ H ₁₀ O ₂	60.0
9	乙酸正丙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	50.0
10	4-甲基-2-戊酮	C ₆ H ₁₂ O	1.0
11	甲苯	C ₇ H ₈	0.5
12	乙酸正丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	5.0
13	乙苯	C ₈ H ₁₀	0.25
14	二甲苯	C ₈ H ₁₀	0.25
15	环己酮	C ₆ H ₁₀ O	1.0

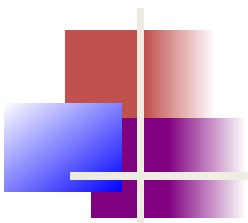


2、环保丝网油墨

- UV固化丝网油墨
- EB固化丝网油墨
- LED固化丝网油墨
- 水性丝网油墨
- 水性UV固化丝网油墨

2.1 UV固化丝网油墨

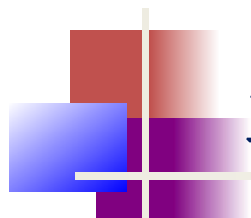




中国市场情况

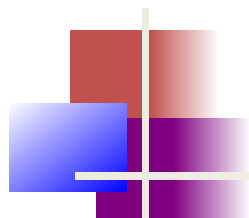
(UV油墨2万吨/年)

Year	Offset	Optical imaging resist	Optical imaging of solder	Sold Mask
2006	2,655	1,222	1,190	2,090
2007	3,273	1,345	2,450	1,970
2008	3,963	1,779	2,320	2,960
2009	4,657	2,145	2,650	3,520
2010	5,815	3,596	6,814	4,800



丝网UV油墨的组成

组成	比例（%）	作用
树脂	40	主体，成膜物质
单体	30	黏性、流动性、粘度
引发剂	5	对紫外光敏感，引发聚合
颜料	15	颜色
填料	5	转移性、耐磨性
助剂	2	流动性、乳化性、黏性等
合计	100	



丝网UV油墨的优点

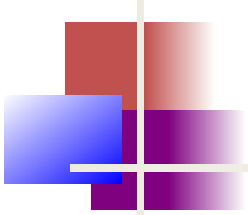
- 无溶剂的挥发(VOC)
- 油墨稳定，在印刷过程中不会干燥结膜
- 在非吸收性底材上可以快速印刷
- 在UV上光后具有稳定持久地光泽
- 在印刷过程中油墨不会在印刷机上固化避免了过程中的清洗
- 耐热，耐化学品

白色丝网UV油墨

最多75%的化学物质
参与了反应!

残留气味
爆裂
耐磨
表面划伤
黄变
危险残留物

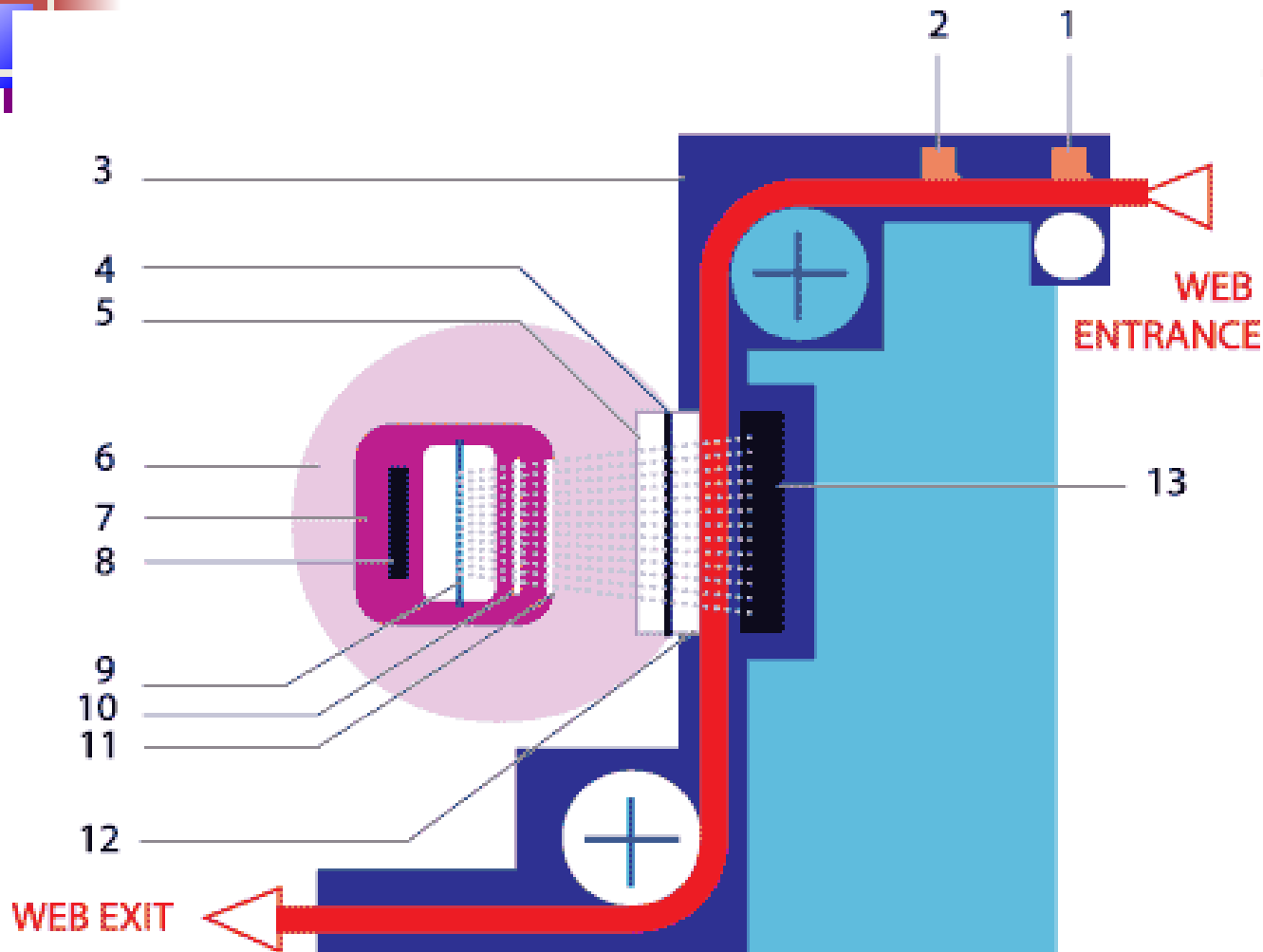
UV油组成	作用
低聚物	提供基本性能
单体	施工性,干燥
光引发剂	接受UV光,引发反应
流平剂/润湿剂	对基材/填料/哑粉等
附着力促进剂	对纸张/油墨/薄膜
耐磨填加剂	增加耐磨性,蜡粉等
抗泡剂/消泡剂	不产生泡沫
紫外线吸收剂	防止存放变黄
钛白粉	遮盖力和白度
填料等	成本、性能



丝网UV油墨的缺点

- 成本
- 单体的刺激性
- 残余引发剂的毒性
- 耐黄变性
- 附着力（玻璃、PP、PE)
- 气味

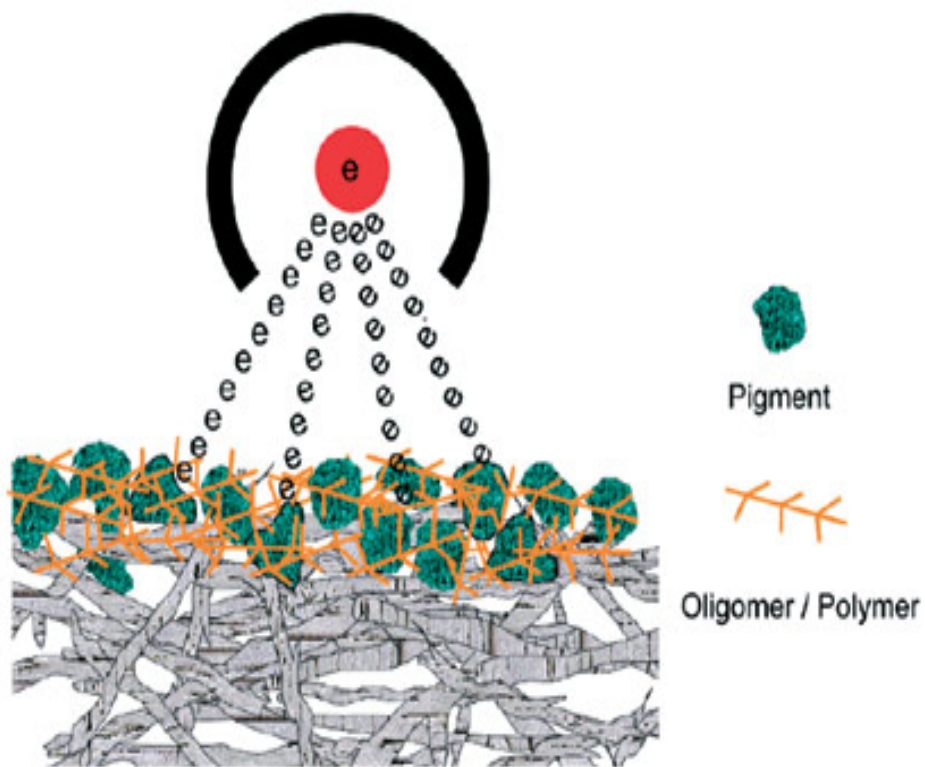
2.2 EB（电子束）固化丝网油墨



Filaments emit electrons that are accelerated by high voltage to pass through the window foil to strike the ink film on the substrate where the electrons initiate molecular changes to cure the ink.

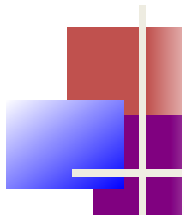
Key: 1, entrance knife; 2, blanket; 3, shelfshield wall; 4, foil; 5, window; 6, vacuum chamber; 7, terminal; 8, repeller; 9, filament; 10, extractor grid; 11, terminal grid; 12, window clamp; 13, shelfshield beam collector.

EB 固化油墨优点

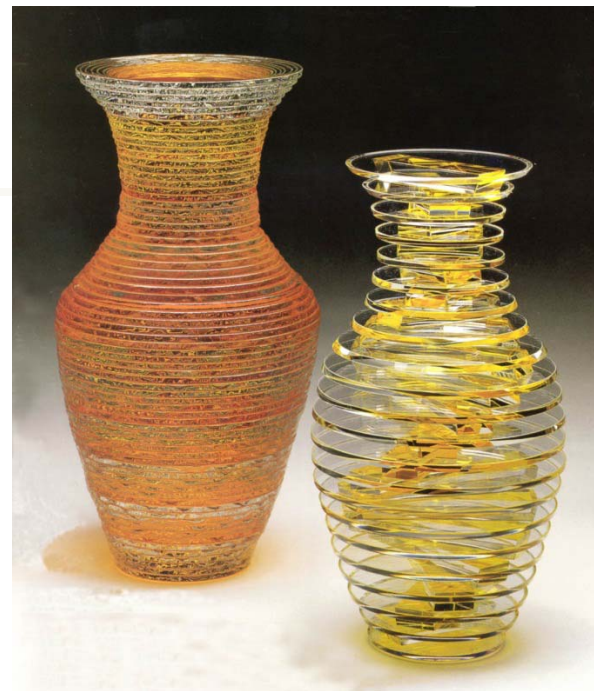
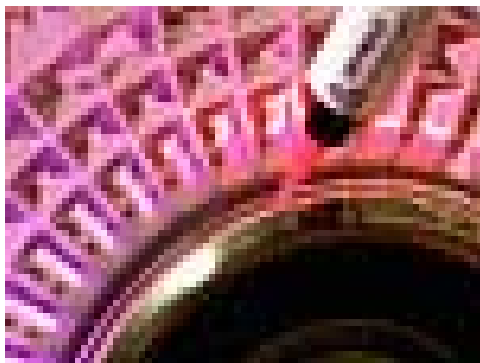
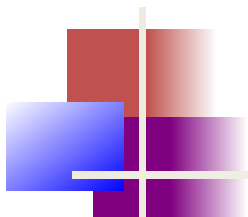


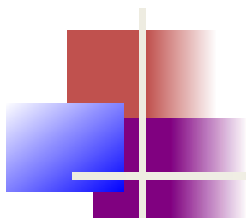
- ✓ 不含引发剂;
- ✓ 无气味;
- ✓ 安全（没有单体和引发剂残留）;
- ✓ 配方成本低（10%）;
- ✓ 耐黄变;
- ✓ 耐磨性

EB应用：塑料制品



玻璃装饰



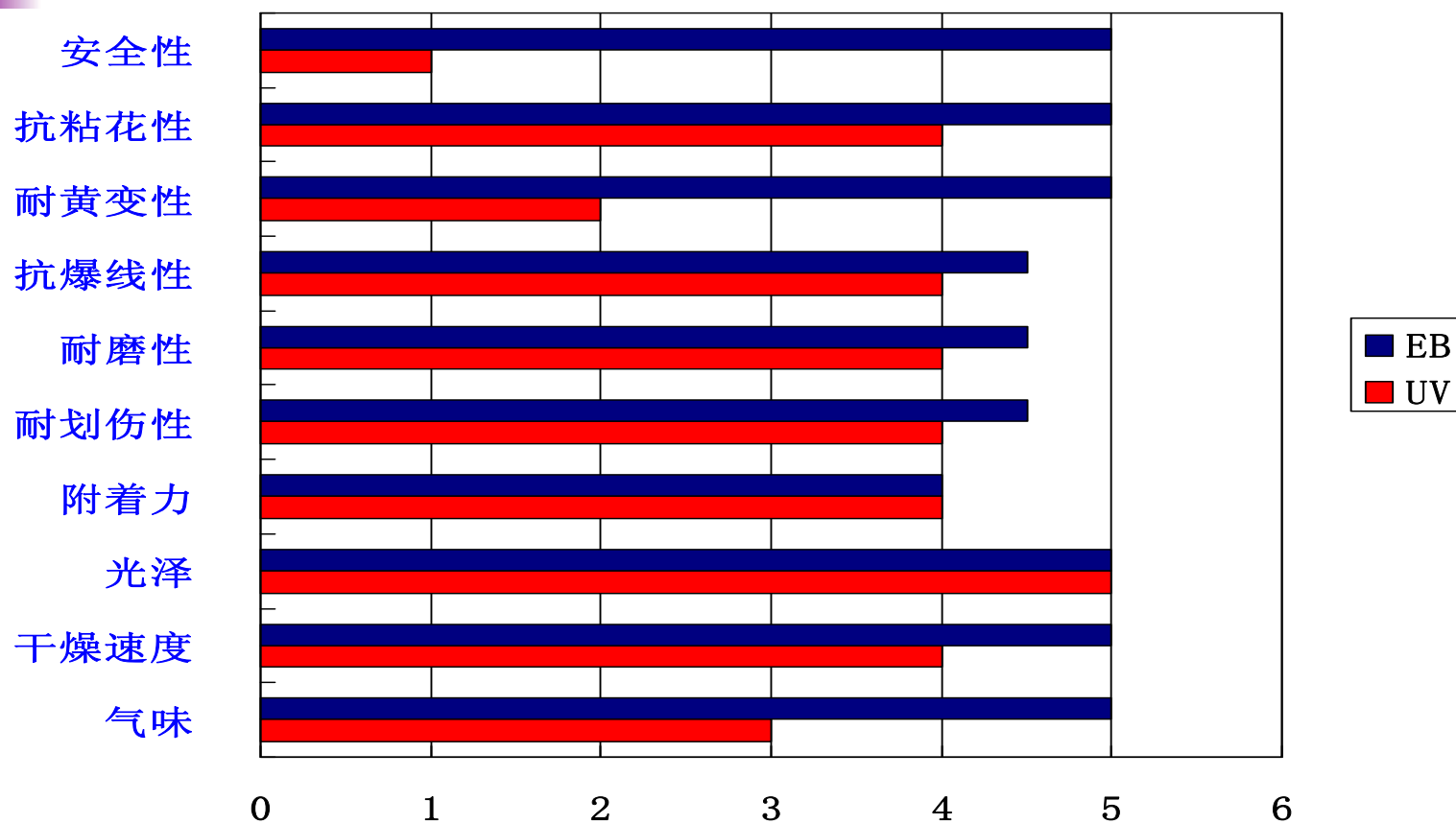


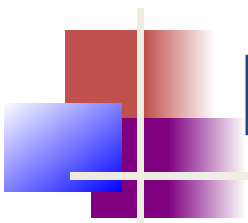
白色丝网油墨EB与UV固化性能对比

配方	EB	UV
光泽, GU	89.5	85.8
耐划伤性	4 ⁺	4
耐磨性	4 ⁺	4
柔韧性	3	4 ⁺
耐黄变性	5	3
干膜气味	5	3
附着力	4 ⁺	4 ⁺
耐溶剂性, 次	20	3
凝胶率, %	99.3	81.2

•涂膜厚度为25 μm, 固化条件为: 氧气浓度低于50 mg/L, 加速电压为200 kV, 辐射剂量为120 kGy, 电流为15 mA, 送样速度为11 m/min

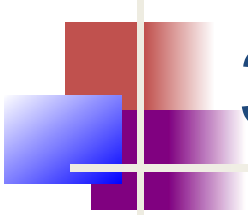
EB vs UV —— 白色油墨性能对比





EB固化油墨的缺点

- 设备贵
（进口800万、国产预计300万）；
- 施工成本高
（氮气保护）

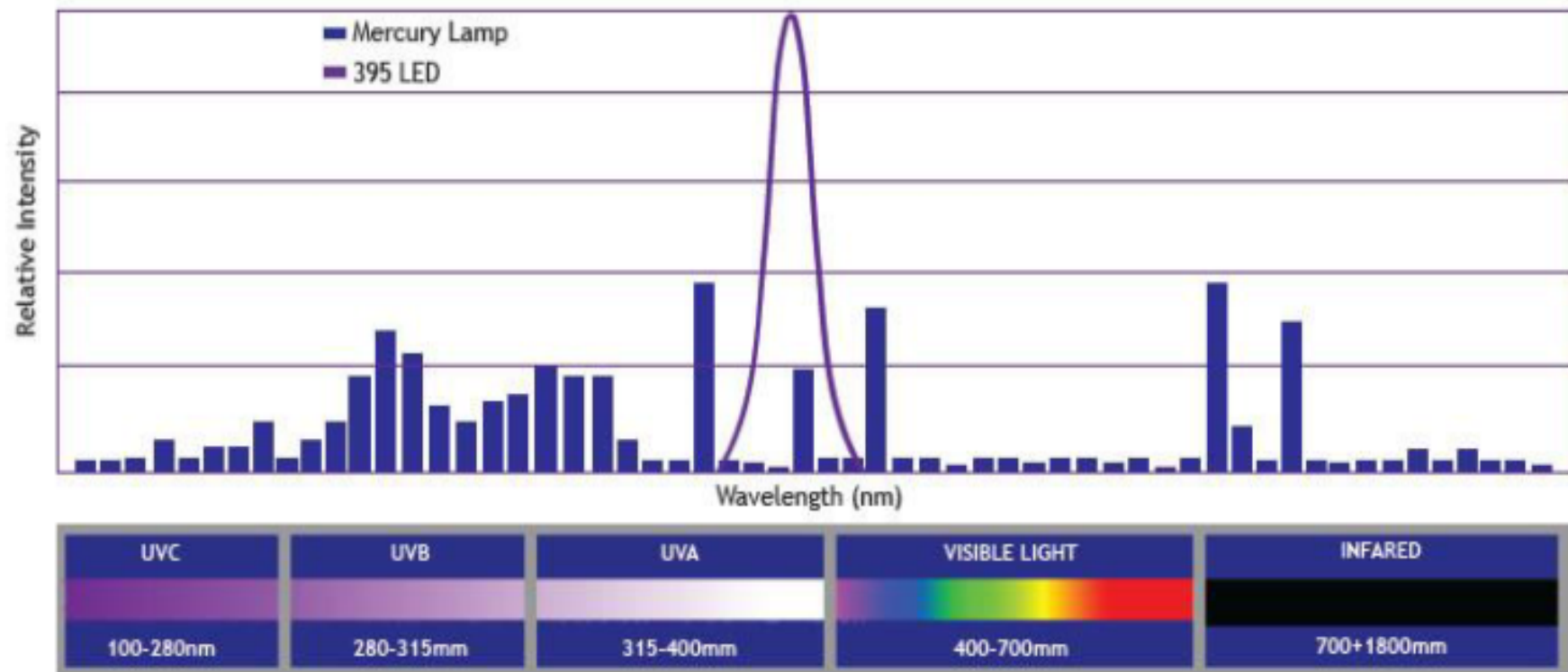


3 LED固化UV油墨

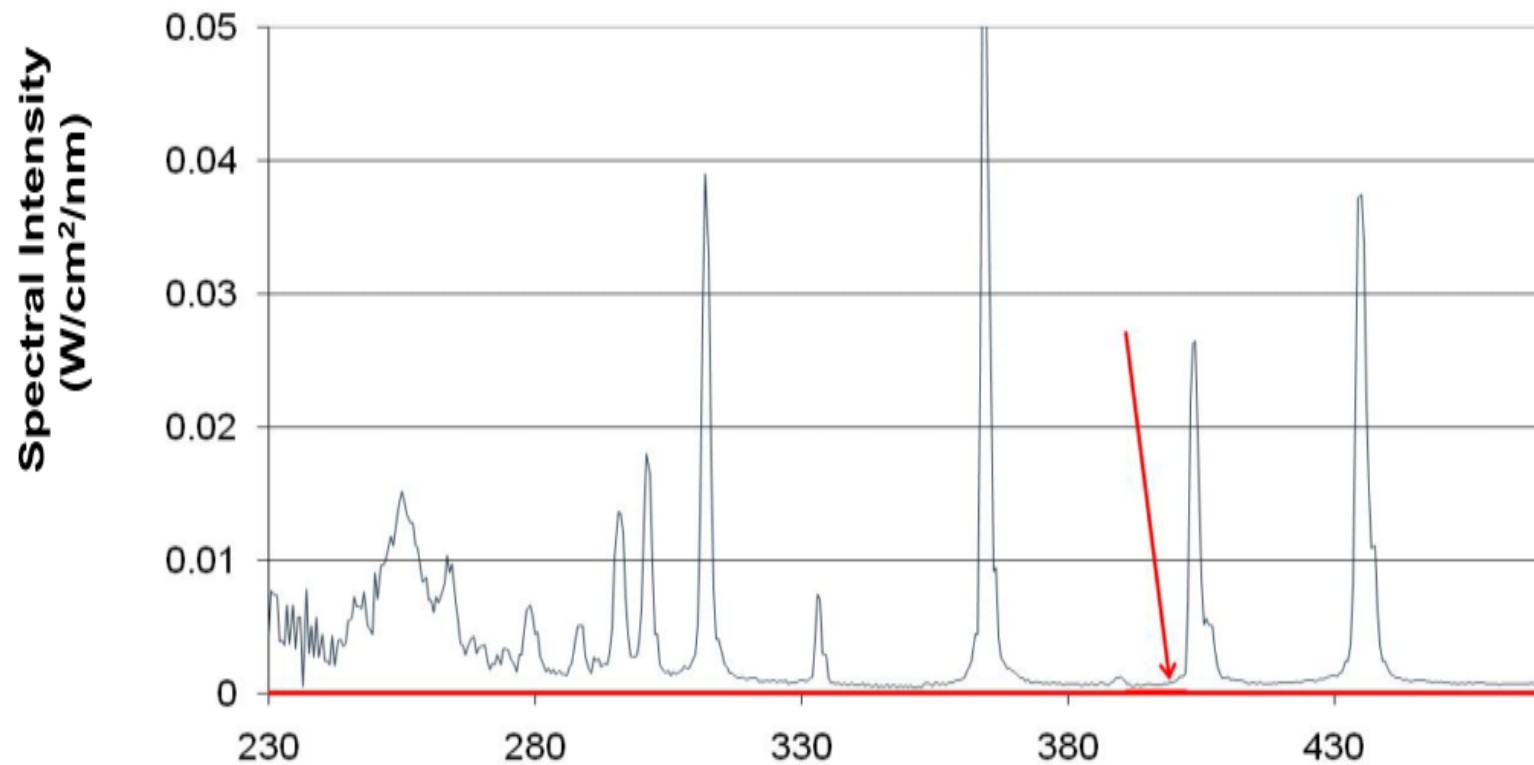
- 节能70%;
- 真正的冷光源;
- 更快速;
- 不需要预热;
- 寿命长。

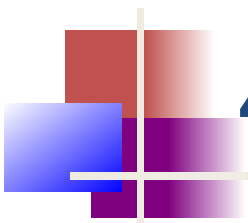
Example LED source

Phoseon RX Fireline 395 LED 8W/cm²
Watercooled with AGT 1.7kW chiller



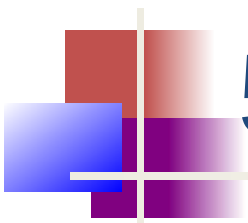
Comparison spectral intensity of a 80W/cm Mercury lamp with a 1W/cm² LED 395nm





4、水性丝网油墨

- 优点：环保
- 缺点：耐化学品性差、耐磨、抗划伤差
容易破乳，洗网困难等



5、水性UV丝网油墨

- 可以很好解决水性产品的不足
- 成本问题
- 施工周期

谢谢

