

荧光凹印油墨高透明度研究

向华¹, 林木雄², 欧阳欣¹, 李永梅¹, 刘全忠¹, 唐晖然²

(1. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2. 惠州市随和科技有限公司, 惠州 510600)

摘要: **目的** 探索影响荧光凹印油墨透明度的因素, 研究获得高透明度的条件。**方法** 采用 4 种荧光粉和 4 种蜡粉, 设计制备一系列适用于塑料薄膜的荧光凹印油墨样品, 通过肉眼初略观测样品的透明度, 使用荧光金相显微镜观察样品微区表面, 深入探索透明度影响因素, 通过紫外可见分光光度计开展可见光区的透射率研究, 并测试所得优选配方油墨的印刷适性指标粘度、细度、附着牢度和初干性。**结果** 经肉眼观察发现, 使用油溶性佳的自制稀土配合物荧光粉所制样品 1-1 透明度明显高于使用市售荧光粉所制油墨样品 1-2/3/4 的透明度; 采用自制粉分别与 4 种蜡粉制备的样品 2-1/2/3/4 中, 样品 2-4 比其他 3 种样品更透明。荧光金相显微镜观察结果表明, 自制粉和蜡粉 4 在样品中呈现微纳尺寸分布是获得高透明度的主要条件。透射率研究结果发现采用油溶性佳的蜡粉 4 可使油墨样品获得高达 99.28% 的透明度。样品 2-4 的粘度为 28 s, 细度为 0 μm , 附着牢度为 99%, 初干性为 33。**结论** 采用自制粉和蜡粉 4 有助于显著提高所制荧光凹印油墨的透明度, 所得优选配方油墨印刷适性符合 GB/T 18754—2002 的要求。

关键词: 凹印油墨; 荧光; 透明度; 防伪; 塑料薄膜

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)15-0184-06

High Transparency of Fluorescent Gravure Inks

XIANG Hua¹, LIN Mu-xiong², OUYANG Xin¹, LI Yong-mei¹, LIU Quan-zhong¹, TANG Hui-ran²

(1. Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. Huizhou Sure Science and Technology Company Limited, Huizhou 516000, China)

ABSTRACT: The work aims to research the conditions to obtain high transparency by exploring the factors that affect the transparency of fluorescent gravure inks (FGIs). A series of FGI samples were designed and prepared based on four kinds of phosphors and waxes, respectively. The transparency of samples was observed at first sight with naked eyes. The micro-area surface of the samples was observed with fluorescent metallographic microscope to deeply explore the factors that affected the transparency. The transmittance of visible region was studied with ultraviolet-visible spectrophotometer, and the printability indicators (such as viscosity, fineness, adhesion and initial dryness) of optimal formula ink obtained were tested. Based on the observation with naked eyes, the transparency of sample 1-1 prepared with self-made rare earth complex --- phosphors of excellent oil solubility was apparently higher than that of ink samples 1-2/3/4 prepared with commercially available phosphors. In samples 2-1/2/3/4 prepared with self-made powder and four kinds of waxes, sample 2-4 was more transparent than other three samples. The observation results of fluorescent metallographic microscope indicated that, the self-made powder and wax 4 took on micro-nano size distribution in samples and such distribution was the major condition to obtain high transparency. The transmittance research results showed that, with wax 4 of excellent oil solubility, the transparency of ink samples achieved could be as extremely high as 99.28%. The viscosity of sample 2-4 was 28 s, the fineness was 0 μm , adhesion was 99% and initial dryness was 33. It is concluded that the adoption of self-made powder and wax 4 is conducive to significantly improving the transparency of fluorescent gravure ink.

收稿日期: 2017-05-21

基金项目: 国家自然科学基金—青年科学基金 (21601037); 广东省自然科学基金 (2014A030313692); 广东轻工职业技术学院创新强校项目 (2A10505, 1A20601, 1A20201)

作者简介: 向华 (1976—), 女, 土家族, 工学博士, 广东轻工职业技术学院副教授, 主要研究方向为功能配合物及其在包装印刷中的应用。

The printability of the optimal formula ink obtained conforms to the requirements of GB/T 18754—2002.

KEY WORDS: gravure ink; fluorescence; transparent; anti-counterfeiting; plastic films

油墨防伪技术早已广泛应用于货币、有价证券、票券和证书等特种行业，近年来在各类高级烟、酒、食品、药品和化妆品等商品包装中也得到越来越多的应用^[1-5]。荧光油墨，特别是隐形荧光油墨，因其隐蔽性较好，防伪力度较高，国内医药包装目前大多采用该防伪技术作为主要的安全屏障之一^[6]。对于隐形荧光油墨而言，隐形效果是最重要的考量指标。当承印物为纸张，纸张的颜色可掩盖浅色或白色油墨印迹，从而达到良好的隐形效果。食品、药品和化妆品等名牌产品多采用基于塑料薄膜的软包装，常选用透明油墨来提高视觉冲击力，刺激消费者的购买欲望^[7]。上述包装只有采用高透明度荧光油墨才能达到既美观又具有防伪功能的效果。另外，高透明度的油墨产品通常细度较低，在印刷过程中可降低堵版的几率、提高印刷效率，因此，开展高透明度荧光油墨新产品研发具有非常重要的现实意义，其研究成果具有相当广阔的应用前景。

一般来说，凹版透明油墨分为表印和里印等 2 种，其透明度主要由色料（颜料或染料）、连接料和助剂决定，而色料是主要的决定因素^[8-9]。迄今，荧光油墨的报道主要集中在新型荧光材料的开发和荧光油墨新配方等 2 个方面^[1-6]。笔者所在研究组致力于开发塑料薄膜用荧光油墨，最近报道了一种具有较高透明度的荧光凹印油墨^[10]。基于该研究结果，文中采用 4 种荧光粉和 4 种蜡粉，设计制备一系列适用于塑料薄膜的荧光凹印油墨样品，探索影响透明度的因素，研究提高透明度的条件。

1 实验

1.1 原料

实验原料：自制的稀土配合物荧光粉（以下简称自制粉），参照文献自制^[11]；乙醇、正丁醇、聚酰胺树脂（PA）、芥酸酰胺树脂（EA）、蜡粉、市售无机荧光粉（以下简称市售粉），均从市场购买后直接使用。

1.2 仪器与设备

仪器与设备：电子天平，BSA423S，TP-114，北京赛多利斯天平有限公司；震荡器，SFZ-II-A 型，北京四方立恒电控设备开关有限公司；暗箱式三用紫外分析仪，WFH-203B，上海精密科学仪器有限公司；紫外可见分光光度计，UV-1780，岛津企业管理有限公司（日本）；荧光金相显微镜，DM4 M，徕卡微系统有限公司（德国）；拉膜棒，RDS-75，RDSpecialties, Inc（美国）；程控匀胶机，Spin Master100，上海凯美特功能陶瓷技术有限公司；凹印油墨打样机，AYDJ，上海现代环境工程技术有限公司；合适大小单面电晕处理 18 μm 厚 BOPP 薄膜，表面张力为 38×10^{-5} N/cm，惠州市随和科技有限公司；数码相机，IXUS 275 HS，佳能株式会社。

1.3 油墨制备

根据表 1 所列配方，采用“一步法”制备油墨样品^[10]。

表 1 各油墨配方
Tab.1 The formula of each ink

	质量分数/%						
	自制粉	市售粉	PA	正丁醇	乙醇	EA	蜡粉
光油	—	—	30	30	40	—	—
1-1	2	—	30	30	38	—	—
1-2	—	2	30	30	38	—	—
1-3	—	2	30	30	38	—	—
1-4	—	2	30	30	38	—	—
2-1	2	—	30	30	37	0.5	0.5（蜡-1）
2-2	2	—	30	30	37	0.5	0.5（蜡-2）
2-3	2	—	30	30	37	0.5	0.5（蜡-3）
2-4	2	—	30	30	37	0.5	0.5（蜡-4）

注：光油为仅含树脂与溶剂的油墨，文中用作透明度对照样

1.4 测试样品制备

测试透射率样品制备，使用 RDS-75 棒，参照国标在 BOPP 膜电晕面刮制成样膜后自然干燥，切成

25 mm×40 mm^[12]。荧光金相显微镜测试样品制备，在直径为 40 mm 圆形玻璃片中心位置滴上约 0.1 mL 的油墨，放置在程控匀胶机中旋涂（4000 r/min，15 s）

成极薄的连续平膜后自然干燥。

2 结果与讨论

2.1 基于视觉的定性研究

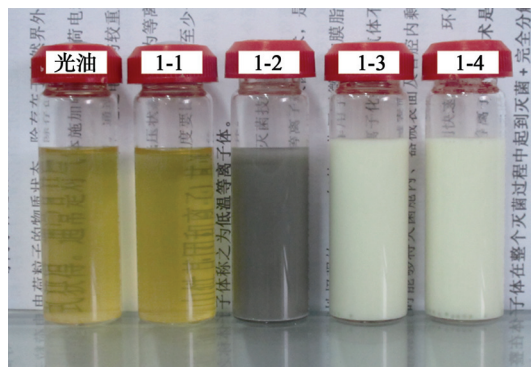
2.1.1 荧光粉

荧光油墨中常用荧光粉,按其组成主要包括有机荧光粉、无机荧光粉和稀土配合物荧光粉^[13]。杨江曾用甲苯等芳香烃溶剂,通过加热溶解有机荧光粉获得了系列透明荧光油墨。据最新国标要求,油墨中已经限制使用苯类溶剂,与食品药品包装密切相关的凹印油墨中则禁止使用苯类溶剂。当前对有机荧光粉溶解力较弱的醇酯类溶剂为环保类凹印油墨主流溶剂,限制了有机荧光粉在凹印油墨的使用^[10]。文中沿用前期研究的全醇溶剂体系,分别选用自制粉和3种市售粉分别制得样品1-1和样品1-2/3/4(为方便研究荧光粉对透明度的影响未添加其他助剂)。

将印有黑色字迹的纸张分别放置在装有光油和样品1-1/2/3/4的试剂瓶中,见图1a。透过光油和样品1-1观察,黑色字迹肉眼清晰可辨。样品1-2呈现灰色浑浊,样品1-3/4呈现白色浑浊,均完全遮盖了瓶后字迹。可见样品1-1的透明度接近仅含树脂的光油,具有极高的透明度。

为了深入研究影响透明度的因素,通过荧光金相显微镜放大500倍拍照观察结果见图2。明场白光下(图2a),样品1-1墨层的平滑表面初步表明了自制粉极佳的油溶分散性,表面少许尺寸在微纳级别白色亮点可能为尚未完全分散的自制粉。样品1-2墨层表面呈现稀疏的不规则形状凸起,其尺寸从数微米至近

20 μm 。样品1-3墨层表面几乎全为比较规则的细纹凸起,其类似条状的图案宽度大多为10~20 μm 。样品1-4墨层表面呈现比较密集的不规则团簇针状凸起。推测样品1-2/3/4中的凸起均为树脂液包裹的荧光粉团聚体,这可能为它们比样品1-1透明度低的主要原因。



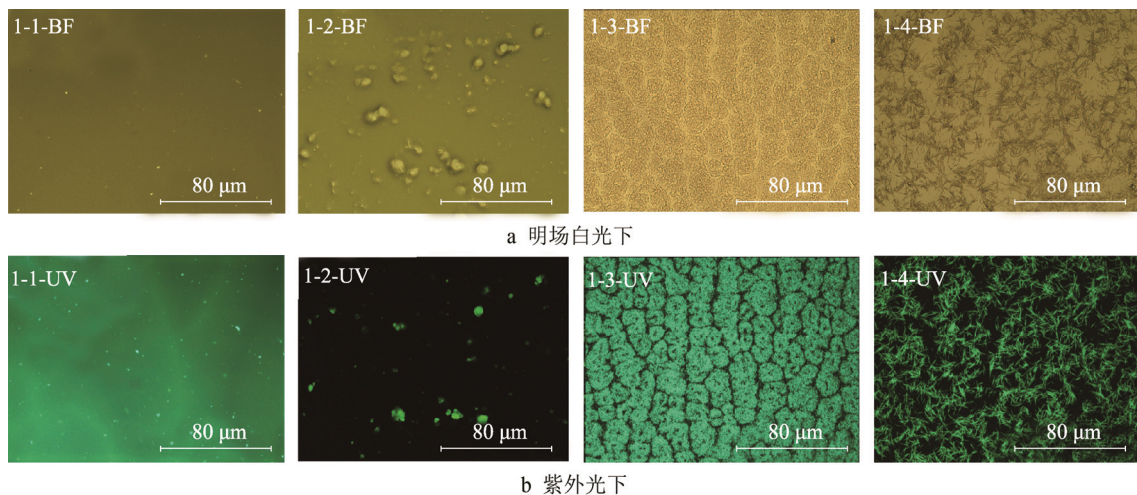
a 光油/样品1-1/2/3/4



b 光油/样品2-1/2/3/4

图1 光油/样品1-1/2/3/4和光油/样品2-1/2/3/4的透明度照片

Fig.1 Transparency of the gloss oil/the sample 1-1/2/3/4 and the gloss oil/the sample 2-1/2/3/4



b 紫外光下

图2 样品1-1/2/3/4在明场白光和紫外光下放大500倍照片

Fig.2 500 $\times$ photos of the sample 1-1/2/3/4 under bright field (top) and UV (bottom)

紫外中波光下(图2b),样品1-1墨层整体呈现绿色,进一步证明了自制粉的油溶性,表面的少许绿

色亮点大多与明场下的白亮点对应,少数小亮点可能为尚未完全分散的自制粉,微纳尺寸的自制粉团聚对

透明度的影响肉眼不可辨。样品 1-2 墨层仅有少量绿光区域, 其中大多可在明场中找到对应的凸起部位, 证实了明场下的不规则形状凸起为荧光粉团聚体。有趣的是样品 1-2 墨层中明场可见的部分凸起区域在紫外中波下无绿色荧光, 推测为荧光粉填料。样品 1-3 和 1-4 墨层中的明亮绿色区域形状虽然不同, 但基本与其明场下的凸起区域一一对应, 说明无明显填料成分, 也证实了明场中的凸起为树脂液包裹的荧光粉团聚体。荧光金相显微镜的观察结果进一步证明无机荧光粉难以均匀分散、容易聚结成团, 是降低透明度的主要原因。从凸起的面积大小可推测样品 1-2/3/4 的透明度排序应为样品 1-2 最高, 样品 1-3 最低, 样品 1-4 居中。

2.1.2 蜡粉

为获得较好的印刷适性, 荧光凹印油墨配方中通常含有作为爽滑剂的 EA 和抗磨损剂的蜡粉^[10]。EA 也属于一种酰胺树脂, 与连接料聚酰胺树脂相容性良好, 文中重点探索蜡粉的选用。从市场购买了 4 种蜡粉 (蜡粉-1/2/3/4), 选用自制粉作为荧光粉, 制备了系列 2 的 4 种油墨样品 (2-1/2/3/4)。

将印有黑色字迹的纸张放置在装有光油和样品 2-1/2/3/4 的试剂瓶后, 透过光油和样品 2-4 观察, 黑色字迹肉眼清晰可辨, 而样品 2-1/2/3 呈现浅棕色浑浊, 完全遮盖了瓶后字迹, 见图 1b。可见样品 2-4 的透明度接近仅含树脂的光油, 具有极高的透明度。

荧光金相显微镜放大 100 倍拍照观察结果见图 3, 紫外中波光下, 样品 2-1/2/3/4 墨层整体呈现与 2.1.1 的结果一致的自制粉荧光绿。样品 2-1/2/3 墨层表面呈现多处不规则形状的凸起, 推测为树脂液包裹的蜡粉团聚体, 表明蜡粉-1/2/3 均不溶于文中所涉油墨配方体系, 在墨体中容易聚结成团, 降低了透明度。样品 2-4 与 1-1 表现相似, 墨层平滑, 整体呈现自制粉

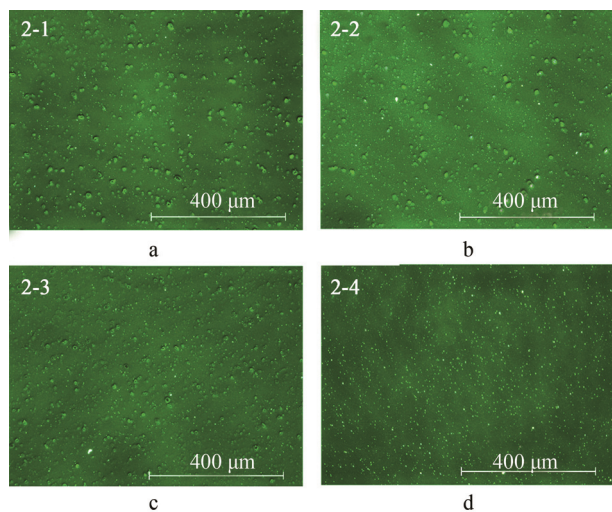


图 3 样品 2-1/2/3/4 在紫外光下放大 100 倍照片
Fig.3 100× photos of the sample 2-1/2/3/4 under UV

荧光绿, 仅有微纳尺寸的亮点, 表明蜡粉-4 极佳的油溶性决定了样品 2-4 的极高透明度。

2.2 基于紫外可见分光光度计的透射率研究

以 BOPP 膜作为空白对照, 通过紫外可见分光光度计 (岛津 UV-1780) 测试样膜透射率^[14]。7 个样品的透射率均高于 90%, 呈现出高透明度, 与图 1 所示透明度结果的差异来源于 2 类样品的厚度不同: 透射率测试样品湿膜厚度为 171.5 μm, 远小于 2.1 节所用样品瓶直径 (2 cm)。

样品 1-1 曲线几乎与光油的曲线完全重合, 而样品 1-2/3/4 的曲线在整个可见光区明显低于 1-1, 证明荧光粉 (色料) 对透明度起决定作用, 与文献结果一致^[8-9], 见图 4a。光油和样品 1-1/2/3/4 的平均透射率分别为 99.70%, 99.51%, 98.36%, 48.90% 和 80.94%, 进一步从定量角度证明了对荧光金相显微镜观察结果的推测。

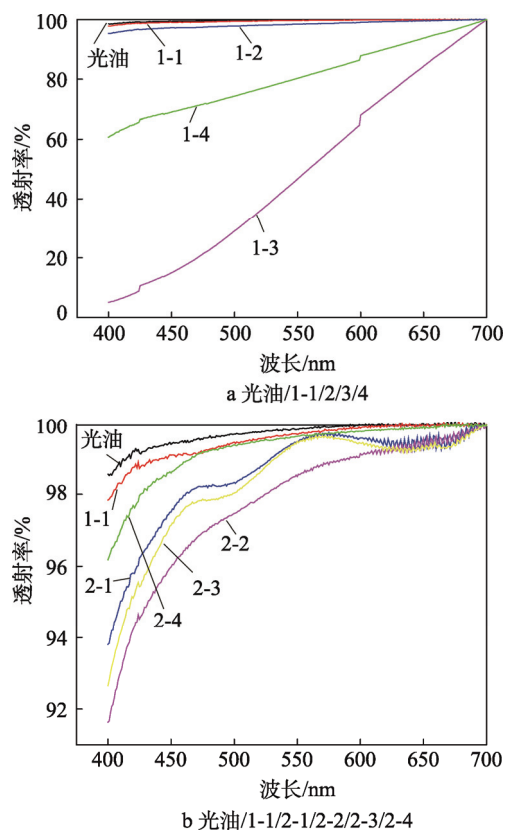


图 4 光油/1-1/2/3/4 和光油/1-1/2-1/2-2/2-3/2-4 的可见光区透射率

Fig.4 Transmittance of the gloss oil/1-1/2/3/4 and the gloss oil/1-1/2-1/2-2/2-3/2-4

样品 1-1 和 2-4 的透射率均相当接近光油, 在 600 nm 以上区域几乎与光油的透射率曲线重合, 与视觉感官结果一致, 见图 4b。在 400~470 nm 区间, 含有蜡粉和 EA 的样品 2-4 的透射率明显低于样品 1-1 的透射率, 说明即使蜡粉和 EA 相溶于配方体系, 仍对蓝光有一定的吸收, 降低了透射率。样品 2-1/2/3 的

透明度在整个可见光区均低于样品 2-4 的透明度。其中,样品 2-1 和 2-3 的透射率曲线非常相似,在 472 nm 和 575 nm 附近均有明显的吸收峰,暗示 2 种蜡粉的结构相似性很高,却迥异于蜡粉 2,但对透明度的降低作用不如蜡粉 2。样品 2-1/2/3/4 的平均透射率分别为 98.61%, 97.80%, 98.35%, 99.28%, 与图 1b 视觉结果一致,并进一步从定量角度证明了蜡粉 4 在对样品高透明度贡献最大,蜡粉 2 最小,蜡粉 1 和 3 居中^[15]。

2.3 样品 2-4 的印刷适性研究

基于前述研究结果,荧光凹印油墨样品 2-4 因采用油溶性佳的自制粉和蜡粉 4,具有高达 99.28% 的透明度,为文中最优配方。样品 2-4 基础配方为合作企业在售的全醇溶剂油墨光油,并非自行开发的新油墨体系,因此具有极强的市场应用可行性。实际测试结果也表明其印刷适性指标满足 GB/T 18754—2002《凹版印刷紫外激发荧光防伪油墨》要求:粘度为 28 s,细度低至 0 μm ,附着牢度高达 99%,初干性为 33 s,完全符合国标要求。其中细度测试结果为 0 μm 与高达 99.28% 的透明度有密切关系:油墨的细度来源于固体原料的分散程度,而文中涉及的树脂、荧光粉、蜡粉和芥酸酰胺等固体原料在该溶剂体系溶解分散得很均匀,树脂和芥酸酰胺全溶,荧光粉和蜡粉呈现微纳米级别的尺寸分布,以致细度测试结果为 0 μm ,也带来了超高透明度。样品 2-4 在凹印油墨打样机上可以获得合格的打印样品(见图 5):印刷样张在紫外中波下呈现明亮绿色荧光,墨层厚实,图案清晰,色彩均匀饱满,无刀丝,进一步证明了样品 2-4 具有良好的印刷适性。



图 5 样品 2-4 的印刷样张在紫外中波下照片
Fig.5 The photo of the printing sample of 2-4 under UVB

3 结语

采用 4 种荧光粉和 4 种蜡粉,设计制备了一系列适用于塑料薄膜的荧光凹印油墨样品,以光油作为参照,引入荧光金相显微镜观察荧光微区表面荧光材料的分布,研究影响透明度的影响因素,探索获得高透明度的条件。

在配方体系中油溶性佳的稀土配合物荧光粉可在油墨中呈现微纳米级别的尺寸分布,是荧光凹印油

墨获得高透明度的决定性条件。

在配方体系中具有良好油溶性的蜡粉 4 可在油墨中呈现微纳米级别的尺寸分布,对油墨样品高透明度贡献最大;在配方体系体系中不相溶的其他 3 种蜡粉中,蜡粉 2 对油墨样品高透明度贡献最小,具有相似结构的蜡粉 1 和 3 贡献度相近并居中。

所得优选配方油墨印刷适性符合 GB/T 18754—2002 要求。若要所制荧光凹印油墨在塑料包装上获得高透明度,呈现极佳隐蔽性和视觉效果,展现更高的防伪力度,并在印刷过程中获得高效率,原料在配方体系中的相溶性是必要条件,其中荧光粉(色料)是决定因素。

参考文献:

- [1] 刘尊忠,鲁建东. 防伪印刷与包装[M]. 北京: 印刷工业出版社, 2014.
LIU Zun-zhong, LU Jian-dong. Security Printing and Packaging[M]. Beijing: Printing Industry Press, 2014.
- [2] 许文才. 现代防伪技术与应用[M]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
XU Wen-cai. Modern Anti-counterfeiting Technique and Application[M]. Beijing: China Standard Press, 2014.
- [3] TALEBNIA Fatemeh, NOUROHAMMADIAN Farahaz, BASTANI Saeed. Development of Novel Fluorescent Offess Ink Based on Couarin Dyes: Synthesis and Propertie[J]. Prog Org Coat, 2014, 77: 1351—1359.
- [4] CHENO Ciu-lia, BORTOLUZZI Marco, GANZERLA Renzo, et al. Inorganic Pigments Doped with Tris(pyrazol-1-yl)borate Lanthanide Complexes: A Photoluminescence Study[J]. J Lumin, 2014, 145: 963—969.
- [5] KARANIKAS E K, NIKOLAIDIS N F, TSATSARONI E G. Novel Digital Ink-Jet Inks with " Antifraud arkersa " Used as Additives[J]. Prog Org Coat, 2012, 75: 1—7.
- [6] 肖军. 荧光防伪油墨为医药包装印刷构筑安全屏障[J]. 中国防伪报道, 2015(5): 98—104.
XIAO Jun. Fluorescent Inks for Pharmaceutical Packaging Printing to Build a Security Barrier[J]. China Anti-Counterfeiting Report, 2015(5): 98—104.
- [7] 王素霞. 透明油墨的特点及应用[J]. 上海包装, 2009(6): 42—43.
WANG Su-xia. Characteristics and Application of Transparent Print Ink[J]. Shanghai Packaging, 2009(6): 42—43.
- [8] 南静生. 铝膜表面印刷用透明油墨的适性[J]. 中国包装, 2010(4): 48—49.
NAN Jing-sheng. Applicability of Transparent Ink Printing in Aluminum Film Outside[J]. China Packaging, 2010(4): 48—49.

- [9] 成雯. 透明油墨的使用[J]. 丝网印刷, 2008(4): 29—31.
CHENG Wen. Usage of Transparent Ink[J]. Screen Printing, 2008(4): 29—31.
- [10] 向华, 龚逸仙, 李军, 等. 用于塑料薄膜的荧光凹印油墨的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 24—29.
XIANG Hua, GONG Yi-xian, LI Jun, et al. Preparation and Properties of Fluorescence Gravure Ink for Plastic Films[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 24—29.
- [11] XIANG Hua, LIN Mu-xiong, JIAN Dan-feng, et al. A Practical Material Based on 2,6-Dihydroxybenzoic Acid: Facile Synthesis, Strong Fluorescence and High-Efficiency Antibacterial Performance[J]. Inorg Chem Commun, 2017, 79: 33—36.
- [12] GB/T 18754—2002, 凹版印刷紫外激发荧光防伪油墨[S].
GB/T 17121—1997, Anti-Fake Printing Ink-Part 1: Technical Requirements for UV-Induced Fluorescence Anti-Counterfeiting Osmotic Oil[S].
- [13] 李瑞, 孟迪. 防伪油墨—防伪技术领域的主力军[J]. 印刷世界, 2010(6): 34—36.
LI Rui, MENG Di. Security Inks-the Main Force in the Field of Anti-counterfeiting Technology[J]. Print World, 2010(6): 34—36.
- [14] 张哲浩. 新型Ga掺杂ZnO基透明导电薄膜的制备与研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
ZHANG Zhe-hao. Fabrication and Study on New Type Ga Doped Based Transparent Conductive Films[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.
- [15] 于文娟. 一维光子晶体在半透明聚合物太阳能电池中的应用研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
YU Wen-juan. The Application of One-dimensional Photonic Crystals in Semitransparent Polymer Solar Cells[D]. Changchun: Jilin University, 2016.

《绿色印刷》特色栏目征稿函

绿色是世界各国普遍认同的, 不仅体现可持续发展理念、以人为本、先进科技水平, 也是实现节能减排与低碳经济的重要手段。绿色印刷的产业链主要包括绿色印刷材料、印刷图文设计、绿色制版工艺、绿色印刷工艺、绿色印后加工工艺、环保型印刷设备、印刷品废弃物回收与再生等。通过绿色印刷的实施, 可使包括材料、加工、应用和消费在内的整个供应链系统步入良性循环状态。大力发展绿色印刷、绿色包装, 是发展循环经济的本质要求, 是建立资源节约型社会、促进人与自然和谐发展的有力举措。

鉴于此, 本刊拟围绕“绿色印刷”这一主线, 作系列的专项报道。编辑部特邀请绿色印刷领域的专家为本栏目撰写稿件, 以期进一步提升本刊的学术质量和影响力。稿件以研究论文为主, 也可为综述性研究, 请通过网站投稿, 编辑部将快速处理并优先发表。

编辑部电话: 023-68792294 网址: www.packjour.com

《包装工程》编辑部