

·综述·

紫外光/电子束固化市场状况及发展趋势

朱胜武 施文芳

(中国科学技术大学应用化学系 合肥 230026)

摘要 概述了紫外光/电子束固化技术在不同地区和不同应用领域的发展情况,并介绍了一些正在成为新的市场增长点的应用领域。

关键词 紫外光,电子束,辐射固化,市场,应用

中图分类号 O434.29, TQ 316.31⁺², TQ 16.31⁺³

紫外光/电子束(UV/EB)固化技术已经历了近30年的发展历史,它被认为是一种环境友好的绿色技术,但这还不是该技术持续发展的最主要动力。生产商们若是从经济角度来考虑,可选用其它价格较低的环保技术,如水基涂料和粉末涂料。UV/EB固化技术得以持续发展的最主要的驱动力是它的产品质量和经济效益方面的优势。与热固化相比,它的固化速度明显提高,产品在辐照后可立刻处理,从而大大地提高了生产效率;固化产品的物理性能及耐磨性、耐溶剂性都得到改善;另外,这是一种室温固化技术,一方面耗能低,另一方面它还可应用于热敏基材;同时,它所需要的生产场地小,操作方便;树脂在设备上不易凝结,易于清洗。UV/EB固化技术的早期市场如木材、纸张和聚氯乙烯/聚烯烃地板等的增长速度已经有所减缓,而在过去几年中,它在电子元件、光纤涂层、压敏胶、宽网柔版印刷油墨、紫外固化粉末涂料等领域中又有了十分迅速的发展。UV/EB固化市场是一个不断变化、充满活力且拥有巨大潜力的市场。UV/EB固化产品在整个涂料工业产品中的比例已经从1990年的2.5%提高到了2000年的4.5%,预计到2005年将提高到6.5%,到2010年将提高到7.5%^[1]。

1 UV/EB 固化技术原材料消耗及发展趋势

1998年世界UV/EB固化的原材料消耗及2003年预计原材料消耗量列于表1^[2],从表1中可以看出,丙烯酸酯类单体如乙烯基醚、环氧化合物,尤其是用于DVD粘接的含环氧基团的阳离子光固粘合剂的市场需求正在不断增加。由于UV/EB固化市场竞争激烈,原材料价格不断降低,在北美,单体和齐聚体的价格已下调了约15%^[3]。由于一些常用光引发剂专利到期,一些竞争者以一半的价格出售这些光引发剂。在日本,单体、齐聚体和光引发剂近几年的年增长率分别为4%、7%和8%^[4],然而,由于价格的不断下调,它们的销售额不仅没有上涨,反而呈下降的趋势。

2 辐射固化产品市场

UV/EB固化技术在各个地区的应用不尽相同。在欧洲,最大的市场是木材和家具装饰,在北美,最大的市场是印刷业,而在日本,最大的应用是微电子业和光纤涂层。1998年世界各

国家自然科学基金(20074034)资助

第一作者:朱胜武,男,1975年12月出生,1998年6月毕业于中国科学技术大学应用化学系,现为中国科学技术大学应用化学系博士研究生

通讯联系人:施文芳

收稿日期:初稿 2001-02-02, 修回 2001-03-08

个地区辐射固化的应用情况见表 2^[2]。

Tab.1 The global consumption of raw materials for radiation curing (Tonnes)

Raw materials	1998	2003	Growth /%
Functional monomers	37780	51590	36.6
Di-functional	20240	28980	43.2
Tri-functional	9950	12570	26.3
Poly-functional and others	7590	10040	32.3
Acrylated oligomers and diluents	41400	62530	51.0
Epoxy	20690	30610	47.9
Polyether	6280	9750	55.3
Polyester	6690	10270	53.5
Urethane and others	7740	11900	53.7
Non-acrylated systems	30810	50505	63.9
Unsaturated polyesters	29150	47590	63.3
Epoxyes, vinyl ethers	1660	2915	75.6
Photoinitiators	8210	12120	47.6
Total	118200	176745	49.5

Tab.2 The radiation curing market in major regions in 1998 (Tonnes)

Segment	Europe	North American	Japan	Far East ⁽¹⁾	Other ⁽²⁾	Total
Printing inks	4855	6685	2550	1138	50	14278
Overprint lacquers	10700	13350	3.900	2822	250	31022
Industrial coatings						
Acrylate based	14605	13850	3750	1180	150	35535
Non-acrylated	21850	2775	3580	9830	1200	39235
Opto-electronics	2500	3820	6400	1510	0	14230
Adhesives	555	740	390	595	0	2280
Other	450	400	200	100	50	1200
Total	55515	41619	20770	17175	1700	136779

⁽¹⁾Excluding Japan ⁽²⁾South america, Eastern europe, Middle east, Africa

2.1 欧洲市场

欧洲是世界上最大的 UV/EB 固化市场,约占全球的 40%,主要应用于木材涂层。其中在部分国家,辐射固化技术显得十分重要,德国占全欧洲 24.3%的份额,广泛应用于家具装饰和印刷业;意大利和北欧国家分别占全欧洲 22.0%和 13.5%的份额,主要用于木材涂层;英国和法国则分别占 21.5%和 9.0%的份额,主要用于印刷业。1999 年欧洲市场 UV/EB 固化的应用情况见表 3^[5]。

2.2 北美市场

由于市场的成熟和饱和,印刷工业 UV/EB 固化产品的增长有所减缓,另外,由于美国环保署未能有力地加强环保方面的要求,使得传统技术向环保技术的转化比预计的要慢,尤其是木材加工生产线向 UV/EB 固化技术的转化没有达到预期目标。光纤涂层仍以较快的速度发展,虽然 1998 年的增长率仅为 15%,但这两年的平均增长率仍达到了 25%。UV/EB 固化压

敏胶、UV 固化粉末涂料以及在汽车工业中的应用都有了迅速的发展, 1999 年的市场发展情况见表 4^[4]。

Tab.3 The applications of radiation curing in Europe (1999)

Segment	Volume (Tonnes)	Growth/%
Clear finishes	10000	3.5
Printing ink ;offset	3000	5.0
Screen	1000	6.0
Flexo	500	25.0
Wood; acrylated	11500	3.0
Unsaturated polyesters	22000	6.0
Plastic	2500	10.0
Metal	500	11.0
Electronics	1500	7.0
Optic fiber	1000	10.0
Adhesives	500	5.0
Total	54000	

Tab.4 The applications of radiation curing in North American (1999)

Segment	Volume(Tonnes)	Growth since 1996/%
Graphic arts paper, film, foil and board		
Overprint coating, clear—general purpose	16500	26
Clear—Specialty	1750	45
Offset	6000	50
Screen	5000	25
Flexo	3300	32
Letterpress	600	None
Wood finishes		
Fillers	5500	22
Stains and sealers	450	50
Pigmented coating	2200	22
Clear finishes	4600	44
Flooring (Prefinished)	1000	42
Plastic coatings		
Vinyl flooring (Tile and Sheet)	4500	29
Automotive lens and sheet	700	40
Interior trim	100	67
Flooring prefinished	400	33
Silicone release coating	700	27
Adhesives		
Optical	12	100
Pressure—sensitive	300	100
Laminating	1850	54
Metal decorating (Can coating)		

(续表 4)

Segment	Volume(Tonnes)	Growth since 1996/%
Inks	850	21
Overprint varnishes—clear	650	30
Can end varnishes	400	43
Metal—general		
Tubing and pipe	200	135
Name plates	8	100
Wire coatings	8	100
Optical fiber—coatings, inks, and matrix	3000	50
Printing plates (Flexo and offset)	6000	20
Stereolithography/solid modeling	35	40
Dental applications	12	33
Medical apparatus	12	20
Electronics		
Adhesives	300	20
Photo resists	2000	20
Conformal coatings	750	25
Total	69687	

预计 2000—2005 年 UV/EB 固化产品的年增长率平均为 8%—10%。

2.3 日本市场

与其它地区相比,日本 UV/EB 固化在光盘、光纤及微电子加工中的应用更为广泛。由于大量电信网络的建立,它在 1995—1997 年之间得到了快速发展。虽然 1998 年日本经济不景气,但其发展仍保持在 10%。由于日本仍在网络方面不断投资,预计在 21 世纪初,光纤辐射固化保护涂层的市场需求仍会不断增加。又由于个人电脑、移动电话以及数字相机的快速发展,光刻胶在日本的市场并未因为 1998 年的经济衰退而缩小,尤其是用于一种液晶显示屏所必需的颜色过滤器中的抗蚀剂,其年增长率达到 30%。日本 1998 年 UV 涂层的应用及增长情况见表 5^[4]。

另外,紫外固化粘合剂还可用于棱镜、透镜等光学器件、手表、光盘、液晶显示器以及印刷电路板,这些较小的市场在 1996 年的总额为 100t,到 1998 年已经增长到 310t。需要说明的是:由于以上各表的数据由不同机构统计,各表之间的某些数据不尽吻合,但从中仍可以看出辐射固化的发展趋势。

目前辐射固化主要应用为 UV 固化,约占总量的 95%以上。EB 固化受到以下一些因素的限制:EB 设备体积大、价格高、操作与维护费用均较高;传统的 EB 设备能量过高,会使一些基材,如 PVC、纤维素等因链断裂而被破坏。即使是 150kV 的电子加速器,其电子对涂层的穿透深度仍为所需深度的 8 倍。目前,美国能量科学公司开发出了体积小、价格低、能量仅为 80—110kV 的低能电子加速器——EZCure,随着这种低能电子加速器的逐步推广,EB 固化有望得到迅速的发展^[6]。

Tab.5 The applications of radiation curing in Japan (1998)

Segment	Volume(Tonnes)	Growth/%
Wood coating	7500	5
PVC floor coatings	700	-
Film coatings	200	+
Metal coatings	300	+
Hard coatings	1700	+
Optical disk coatings	500	++
Optical fiber coatings	1600	10
Dry film resist	2200	10
Liquid resists	5000	5
Electro-deposit resists	260	
Resist for color filters	720	
Semiconductor resists	1010	30
PS plates	2700	12
Offset printing inks	5500	
Gravure inks	1200	
Metal printing inks	500	
Silk screen inks	400	
Total	31990	

3 一些有前景的应用领域

3.1 粉末涂料^[7-18]

传统的热固化粉末涂料要求在 180—200℃ 下固化 15—30min,这就限制了这种技术在热敏基材中的应用。目前正迅速发展、熔点在 100—120℃ 的紫外固化粉末涂层解决了这个问题。与传统的热固化粉末涂料相比,紫外固化粉末涂料的熔融流平过程与光固化过程是完全分开的,这就使得粉末在熔融之后有充分的时间流平,使涂膜性能得到改善。为提高它的流变性能,它所使用的齐聚体往往是无定性树脂和结晶树脂的混合物,其中无定性树脂的玻璃化转变温度要求在 40℃ 以上,使得粉末涂料在长期储存时不会凝结。

除了在技术和环保方面的优势外,UV 固化粉末涂料还具有在经济方面的优势。它所需要的热能少,固化速度快,设备占地面积小,而且涂料的利用率高,即使是喷涂时洒下的粉末也能回收使用。另外,这种技术不需要使用有机溶剂,这不仅是环保优势,同时也降低了成本。UV 固化粉末涂料将主要用于金属、纸张、木材和塑料等的表面涂层固化。

3.2 水性涂料^[19-20]

辐射固化涂料的优点是不含溶剂,从而大大消除了有机挥发组分(VOC)对环境的污染。但是,由于所用的主要成分即低分子量齐聚体一般具有较高的粘度,在涂布时必须加入单体(活性稀释剂),以调节其粘度和流变性。这些稀释单体仍然具有一定的挥发性,而且还有不同程度的毒性和刺激性。

水性涂料已成为涂料发展的一个主要方向,其极易调节的低粘度和极低的 VOC 使之适合于喷涂。光固水性涂料结合了两者的优点,近期得到了快速的发展。光固水性涂料的优点是:可以使用分子量很高的齐聚体以提高对某些基材(如金属)的粘附力并提高固化膜的其它

物理性能,而不象传统的紫外涂层,齐聚体的分子量受到施工粘度的限制。体系的粘度可用水来调节,而不必使用稀释单体,这样就可以避免由活性稀释单体引起的收缩。用这种方法可以得到极薄的涂层,且设备易于清洗。水烘干后在辐照之前就可以得到触干的涂层,这样就可以用于三维物体的表面固化,这种辐照之前就触干的涂层减小了灰尘的吸附并且能在固化前对涂层的缺陷进行修补。这种技术的缺点是:光固前必须脱水烘干,体系光泽度低,耐溶剂性差,耐擦伤性差。事实上,“水基”体系并不是适合于所有的领域,而且“水基”体系也不是真正对环境无害,因为在清洗水基油墨或涂层时,它可以溶解或分散在水中,很难除去,而其中的化合物如丙烯酸类对鱼和其它水生物是非常有害的。

3.3 CD 涂层和 DVD 粘合剂^[21]

随着信息产业的飞速发展,对 CD、DVD 等的需求将逐渐增大,特别是高容量的 DVD。通过透明表面使两层聚碳酸酯薄膜之间的粘合剂固化是一个高速、精密的过程。在选择紫外灯时要考虑如何使其能量最有效地穿透半透明的聚碳酸酯薄膜到达粘合剂层,同时还要考虑少量的红外吸收对基材的影响。因此,在选择粘合剂配方时必须要考虑其吸收波长最大程度地与紫外灯发射波长相匹配。

3.4 电子工业中的应用^[22]

电子元件中的应用包括元件表面导线和印刷电路板元件的粘结,混合电路接头的密封,集成电路和计算机周边元件的粘结等。大多数情况下,对粘合剂进行除气的程度对于电子元件的连续生产很重要。许多电子元件生产使用汞灯中能量较高的 UV-A、UV-B 区来克服丙烯酸酯类固化的氧阻聚现象,当然也可以用对氧气不敏感的阳离子环氧树脂粘合剂来替代。最新的“斑点”固化技术是在电子元件生产中使用各向异性的导电 UV 固化粘合剂把集成电路粘结到平面显示屏。

3.5 UV 柔版印刷油墨^[23]

印刷工艺最早使用涂层辐射固化技术,并仍具有很大的发展潜力。UV 柔版印刷油墨最近得到了十分迅速的发展,与传统印刷技术相比,这种工艺易于操作且具有多功能性。要得到一个好的 UV 柔版印刷油墨,需要全面考虑颜料的润湿性、油墨的流变性能以及反应活性,并使油墨在固化后无气味。

3.6 医疗器械及生物医药^[24]

医疗器械中的辐射固化技术主要应用于导管的生产,包括输液管、人造血管等。粘合剂材料的柔性和表面张力是必须考虑的因素。光固化粘合剂特别适用于医疗器械。这些无溶剂的粘合剂将快速地提供不同基材之间的粘结,如导液管、植入式注射接口和连接头。应用于医疗器械的光固化要求粘合剂、光引发剂吸收光谱与光源发射光谱相匹配,粘合剂必须完全固化,并且不能对固化区域有过分的加热效应。

3.7 光纤涂层^[25]

光纤涂层的使用前提是确保光能效力最大,并同时减少背景散射光的干扰。目前最常用的是聚氨酯丙烯酸酯。由于通讯业的不断发展,预计紫外固化光纤涂层也将有较大的发展。

4 UV/EB 固化的缺点及改进

UV/EB 固化技术存在的主要缺点是设备较贵,EB 技术投资费用较高;在金属基材上粘结力较差,易开裂;在形状复杂的物体上固化困难;在实际生产中有毒性和安全性问题;原材料的价格较高;生产中需要惰性气体的保护(EB);在固化有色涂层时固化深度受到限制(UV);在

今后几年中,急待发展的技术包括廉价原材料,无毒或毒性小的单体,高引发效率而低价格的光引发剂,低粘度的单体、齐聚体,优异耐候性的清漆涂层,与金属具有较强粘结力的配方体系等。由于阳离子聚合原料对人体皮肤的刺激性很小,与金属的粘结力强,并且无氧阻聚问题,最近关于阳离子紫外固化的研究十分活跃,例如多官能团聚乙炔基醚的研究等。目前已开发出了大分子光引发剂以及不需要引发剂的可自行紫外固化的单体,利用这些技术生产的紫外固化油墨由于其无挥发性溶剂及快速固化,已经应用于食品包装。

5 结论

UV/EB 固化技术经历了近 30 年的发展,在最早的一些应用领域,如木材涂层、胶版、丝网油墨和罩光漆等的增长速度有所降低,但同时又出现了光纤涂层、粉末涂料、压敏胶、宽网柔性印刷油墨等一些新的市场增长点。随着体积小、价格低的低能加速器的引入,EB 固化将面临一个新的发展。总体来看,UV/EB 固化市场是健康的,其产品在涂料工业中的比重正在不断加大。

参 考 文 献

- 1 Howard J P. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 13—23
- 2 <http://www.radcuren.net/de/marketframe.htm>, The global radiation curing market: A consultants view
- 3 Lawson K. Proceedings of International Conference on Radiation Technology in North American, Baltimore, USA, 2000
- 4 Sasaki T, Yonehara H, Proceedings of Symposium on Radiation Technology in Japan, Yokohama, Japan, 2000, 1—5
- 5 张凌霞, 辐射固化通讯, 2000 (2): 16—19
ZHANG L X. Radiat Cure Newsletter, 2000 (2): 16—19
- 6 Chrusciel J, Maguire E, Rangwalla I. Proceedings Symposium Radiation Technology, Yokohama, Japan, 2000, 11—20
- 7 Johansson M, Falken H, Irestedt A *et al.* J Coat Technol, 1998, 70(884): 57—62
- 8 Skinner D. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 599—606
- 9 Udding L S. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 607—614
- 10 Laver H. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 615—621
- 11 Buysens K. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 622—627
- 12 Reisinger M. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 628—633
- 13 Hult A. Proceedings of Conference on Radiation Technology in Europe, Berlin, Germany, 1999, 634—639
- 14 Kensbock E. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Baltimore, USA, 2000, 650—657
- 15 Griese C, Carlson B. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Baltimore, USA, 2000, 658—668
- 16 Buysens K. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Baltimore, USA, 2000, 669—686
- 17 Laver H. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Baltimore, USA, 1994—2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

- 2000, 687—697
- 18 Padaki S. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Baltimore, USA, 2000, 698—706
- 19 Reich W, Enenkel P, Keil E *et al.* Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Chicago, USA, 1998, 258—265
- 20 Peeters S. Radiation Curing: the technology for the next millennium, Kuala Lumpur, Malaysian, 1999, 153—163
- 21 Skinner D. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Chicago, USA, 1998, 140—146
- 22 Burga R. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Chicago, USA, 1998, 701—706
- 23 Micheli P D. Proceedings of Conference on Radiation Technology Europe, Berlin, Germany, 1999, 261—266
- 24 Beasley J. Proceedings of International Conference on Radiation Technology North American, Chicago, USA, 1998, 133—139
- 25 Uchida H, Katsuta T, Naito Y *et al.* Proceedings of Symposium on Radiation Technology in Japan on Yokohama, Japan, 2000, 112—115

THE MARKET AND DEVELOPMENT OF UV/EB CURING TECHNOLOGY

ZHU Shengwu SHI Wenfang

(*Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026*)

ABSTRACT The UV/EB curing technology is developing fast due to the advantages of the physical properties of the products, technology and the benefit to environmental protection. In this article, the markets of different segments in the global main regions in recent years are summarized. The new applications of UV/EB technology developing rapidly are also described.

KEYWORDS Ultraviolet, Electron beam, Radiation curing, Market, Application

CLC O434.29, TQ 316.31⁺², TQ 16.31⁺³