

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01804153.1

[51] Int. Cl.

B41N 3/08 (2006.01)

B41M 7/00 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年1月27日

[11] 授权公告号 CN 100584637C

[22] 申请日 2001.3.13 [21] 申请号 01804153.1

[30] 优先权

[32] 2000.3.15 [33] US [31] 09/525,792

[86] 国际申请 PCT/US2001/007954 2001.3.13

[87] 国际公布 WO2001/069322 英 2001.9.20

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.26

[73] 专利权人 细胞树脂技术有限责任公司

地址 美国明尼苏达

共同专利权人 印刷包装公司

[72] 发明人 B·V·罗兹诺夫 W·J·科伊尔

W·E·伍德 N·J·比弗森

[56] 参考文献

WO00/01527A 2000.1.13

US5723239A 1998.3.3

EP0526977A 1993.2.10

US5279648A 1994.1.18

审查员 葛加伍

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 郭建新

权利要求书4页 说明书30页 附图3页

[54] 发明名称

印刷所用的组合物中挥发性羰基化合物的控制、印刷方法和印刷结构

[57] 摘要

含羰基的挥发性有机化合物可通过包括油墨、润版液和印刷材料在内的平版印刷材料释放出来。含羰基的挥发性有机化合物对诸如食品之类的主要产品的味道或气味还具有严重的负面影响。利用改善的反应技术，可将挥发性物质保留在平版印刷用组合物中并将印刷物质捕集于印刷物质中，该反应技术涉及该挥发性含羰基化合物的化学活性捕集。

1. 一种印刷的、减少了气味的包装材料，该包装材料具有内表面和外表面，所述的包装材料包括：

(a) 具有均匀厚度的基层层；

(b) 在基层层的外部形成的可印刷层，该可印刷层包含来自润版液的残余物；和

(c) 能与来自残余物的挥发性有机羰基化合物发生反应，从而充分地减少来自包装材料的羰基化合物的释放的活性组合物，所述活性组合物包含碱金属亚硫酸氢盐、胼、三嗪、三唑、咪唑啉、氨基脲、酰胼或脲。

2. 权利要求 1 所述的包装材料，其中所述基层层包括纸张或纸板基层层，和可印刷层包括粘土层。

3. 权利要求 1 所述的包装材料，其中来自润版液的残余物包含活性组合物。

4. 权利要求 1 所述的包装材料，其中包装材料包括丙烯酸层。

5. 权利要求 1 所述的包装材料，其中包装材料包含 30ppb 至 14wt% 的活性组合物。

6. 权利要求 5 所述的包装材料，其中活性组合物包含酰胼和脲。

7. 权利要求 6 所述的包装材料，其中所述酰胼包含芳香族酰胼。

8. 权利要求 7 所述的包装材料，其中芳香族酰胼包含苯甲酰胼。

9. 权利要求 1 所述的包装材料，其中活性组合物包含脲。

10. 权利要求 5 所述的包装材料，其中活性组合物包含碱金属的亚硫酸氢盐。

11. 权利要求 1 所述的包装材料，其中基层层包括厚度为 50 至 1200 微米的第一纸层、厚度为 10 至 100 微米的第二可印刷粘土层、引入到粘土层上和粘土层内的、量为 0.5~6g 油墨/平方米包装材料的第三油墨层。

12. 权利要求 1 所述的包装材料，其中挥发性有机羰基化合物包

含 C₅₋₉ 的醛或其混合物。

13. 权利要求 1 所述的包装材料, 该包装材料包含挥发性的有机羰基化合物的来源, 并包含 (1) 厚度为 50 至 1200 微米的纸基底的第一层, (2) 厚度为 10 至 100 微米的第二可印刷粘土层, 该粘土层包含来自引入到粘土层上和粘土层内的、数量为 0.5~6g 油墨/平方米包装材料的油墨, 或来自引入到粘土层上和粘土层内的、数量为 25 至 4000 毫克溶液/平方米包装材料的润版液的残余物。

14. 权利要求 13 所述的包装材料, 其中来自润版液的残余物包含活性组合物。

15. 权利要求 13 所述的包装材料, 其中活性组合物包含酰肼和脲。

16. 权利要求 15 所述的包装材料, 其中所述酰肼包含芳香族酰肼。

17. 权利要求 16 所述的包装材料, 其中芳香族酰肼包含苯甲酰肼。

18. 权利要求 13 所述的包装材料, 其中所述活性组合物包含脲。

19. 一种用于在印刷板上限定图象的润版溶液, 该润版溶液包含挥发性羰基化合物源和:

(a) 主要比例的水介质;

(b) 水溶性聚合物, 其量为所述溶液的 0.0001 至 0.1wt%;

(c) 将 pH 范围维持在 2 至 7 的 pH 调节物质;

(d) 在印刷板均匀涂布润版液所需的有效量的表面活性剂; 和

(e) 1-40wt% 的活性组合物, 其能与润版液内的挥发性有机羰基化合物发生反应, 从而充分地减少来自润版液的羰基化合物的释放, 所述活性组合物包含碱金属亚硫酸氢盐、肼、三嗪、三唑、咪唑啉、氨基脲、酰肼或脲。

20. 权利要求 19 所述的溶液, 其中水溶性聚合物是天然存在的聚合物。

21. 权利要求 19 所述的溶液, 其中活性组合物包含酰肼。

22. 权利要求 21 所述的溶液, 其中酰肼包含芳香族酰肼。

23. 权利要求 22 所述的溶液, 其中芳香族酰肼包含苯甲酰肼。

24. 权利要求 19 所述的溶液，其中活性组合物包含脲。

25. 权利要求 19 所述的溶液，其中活性组合物包含碱金属的亚硫酸氢盐。

26. 权利要求 19 所述的溶液，其中挥发性的有机羰基化合物包含 C₅₋₉ 的醛或其混合物。

27. 权利要求 19 所述的润版溶液，其中所述水溶性聚合物包括天然树脂。

28. 权利要求 27 所述的润版溶液，其中天然树脂包括阿拉伯树脂。

29. 一种印刷方法，该印刷方法利用印刷板能在柔软基底上形成图象，该印刷板具有带有实质浓度的润版液的区域和带有实质浓度的油墨的分离区域，其中润版液包含挥发性羰基化合物源和：

(a) 主要比例的水介质；

(b) 水溶性聚合物，其量为所述润版液的 0.0001 至 0.1wt%；

(c) 将 pH 范围维持在 2 至 7 的 pH 调节物质；

(d) 在印刷板均匀涂布润版液所需的有效量的表面活性剂；和

(e) 1-40wt% 的活性组合物，其能与润版液内的挥发性有机羰基化合物发生反应，从而充分地减少来自润版液的羰基化合物的释放，所述活性组合物包含碱金属亚硫酸氢盐、胼、三嗪、三唑、咪唑啉、氨基脲、酰胼或脲。

30. 一种在印刷结构中用作罩面漆的罩面层溶液，该溶液包括：

(a) 主要比例的水介质；

(b) 水溶性聚合物，其量为所述溶液的 0.0001 至 0.1wt%；和

(c) 活性组合物，它能与挥发性有机羰基化合物发生反应，从而充分地减少来自润版液、油墨、纸板、粘土涂层或罩面层的羰基化合物的释放，所述活性组合物包含碱金属亚硫酸氢盐、胼、三嗪、三唑、咪唑啉、氨基脲、酰胼或脲。

31. 权利要求 30 所述的溶液，该溶液包含 0.01 至 3.0wt% 的活性组合物。

32. 权利要求 31 所述的溶液，其中活性组合物包含酰胼和脲。

-
33. 权利要求 32 所述的溶液，其中酰肼包含芳香族酰肼。
 34. 权利要求 33 所述的溶液，其中芳香族酰肼包含苯甲酰肼。
 35. 权利要求 30 所述的溶液，其中活性组合物包含脲。
 36. 权利要求 30 所述的溶液，其中活性组合物包含脲和芳香族酰肼的混合物。
 37. 权利要求 30 所述的溶液，其中活性组合物包含碱金属的亚硫酸氢盐。

印刷所用的组合物中挥发性羰基化合物的控制、 印刷方法和印刷结构

该申请以 PCT 国际专利申请的形式于 2001 年 3 月 14 递交，申请人为 Cellresin Technologies, Inc.，指定除美国之外的所有国家。

发明领域

本发明涉及石版印刷方法中所用的组合物。本发明还涉及润版液、罩面涂层组合物、印刷制造方法和印刷包装材料。本发明的组合物利用活性化学物质减少挥发性有机羰基化合物的释放。使用本发明的组合物产生的印刷材料含有可与含活性羰基的挥发性有机化合物反应的组成物、添加剂或层，减少了含活性羰基的挥发性有机化合物的释放或捕集任何具有活性羰基的挥发性有机化合物。这样的挥发性化合物包括但不限于醛、酮、羧酸或其它的这样的挥发性有机化合物。如果不进行处理，这些化合物可邻近印刷装置进行释放。该挥发性羰基化合物能够改变密封于印刷容器内的可食物质的感官特性、口感、口味或气味，该可食物质可以是任何食品、饮料、药物或其它适于人类接触的组合物。

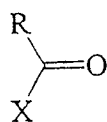
发明背景

多年来，人类接触、消费或摄取的物质（包括药物、食品或饮料）受到来自包装材料的相对挥发性物质的污染已成为共同关注的问题。随着印刷包装的采用而将臭味和臭气引入食品和饮料中已成为日益增长的问题。该污染来自包装内的涂料、挥发性油墨组分、润版液配料、再循环物质、添加剂和其它来源。这些不受欢迎的污染物产生了感官刺激，特别是对那些对料想不到的或不希望的气味和口味十分敏感的消费者，这可能造成消费者的浪费和负面反应。由于在快餐食品、早餐食品、TV 晚餐、充气饮料和其它具有强的消费者导向的产品方面日

益增长的需要是在消费者包装上进行色彩艳丽、引人注目、市场导向的印刷，所以该问题已变得尤其严重。

该污染问题源于利用常用的石版印刷术在新的或再循环纸板、纸张或标签纸上形成的具有彩色的图例的印刷物质。印刷材料是具有多层和可添加到或涂到各个层上的各种物质的复合结构。所述的组合物可源自制备各个层所用的化学物质、涂到层上的涂料、制备印刷材料所用的印刷油墨、润版液、添加剂、涂料和制备过程中的任何其它组分。该污染通常来自挥发性的有机化合物，该挥发性的有机化合物来自印刷结构并释放到包装材料内外的气氛中。

似乎是特别令人讨厌的这样的挥发性物质包括具有活性羰基的化合物：



其中 R 独立地是芳基、脂族基、烷基或其它基团，X 是 R 或 H 或 OH。代表性的物质包括醛、酮、羧酸或其它挥发性的含羰基的 C₁₋₂₄ 有机化合物。这些化合物中的许多具有强烈的可污染食品或饮料的气味或口味的臭气或臭味。这样的物质的检测临界值低至 1 份挥发性化合物/十亿份食品或大气。而且，在靠近印刷装置处，这些挥发性有机材料的空中浓度产生对印刷工人来说不希望的或有害的环境。

已经进行了许多尝试来改善用于除去或捕集羰基化合物的方法。Gaylord 的美国专利号 4,374,814、Bolick 等的美国专利号 4,442,552、Scott 等的美国专利号 4,480,139 和 Scott 等的美国专利号 4,523,038 都讨论了利用具有侧羟基的有机化合物作为醛净化剂。醛是具有结构 R-CHO 的一种羰基化合物，其中 R 基团通常是芳基或脂族基，CHO 表示具有一个键合氢的羰基。其它挥发性化合物可具有醛基、酮或羧基。这些专利似乎都提出了这些多羟基水溶性有机化合物，它们可通过羟醛缩合与醛进行反应来捕集气态醛。

Brodie, III 等的美国专利号 5,284,892、5,362,784、5,413,827

和 Honeycutt 的美国专利号 5, 317, 071、5, 352, 368 教导了利用聚亚烷基胺物质从聚烯烃聚合材料中除去不需要的醛的一种不同的清除技术。在不相关的技术中, Gesser 的美国专利号 4, 892, 719 利用聚合胍或聚合胺(聚氮丙啶、聚烯丙基胺、聚乙烯基胺)的涂层以及玻璃纤维上或纸基空气过滤器上的增塑剂来捕集硫的氧化物、 H_2S 、 CH_2O 和其它酸性气体。Langen 等的美国专利号 4, 414, 309 利用杂环胺化合物作为摄影材料中所用的照相乳胶的醛净化剂。Nashef 等的美国专利号 4, 786, 287 和 Trescony 等的美国专利号 5, 919, 472 在可移植的生物修复组织中利用胺化合物来减小残余的醛浓度。

在非类似的技术中, Cavagna 等的美国专利号 5, 153, 061 要求保护诸如活性碳之类的吸附涂料在减少氯化的二噁类化合物或氯化的呋喃类化合物从纸板材料中的迁移的应用。Meyer 的美国专利号 4, 264, 760 利用化合价为+5 至-2 (包括首末数值) 的硫化合物, 以硫羧酸(sulfuroxyacid)的形式作为醛净化剂来减少醛的气味。Aoyama 等的美国专利号 5, 424, 204 要求保护用羟胺醛净化剂和其它的化合物稳定葡萄糖 6-磷酸酯脱氢酶。Wheeler 等的美国专利号 5, 545, 336 记载了通过醛的焦亚硫酸钠反应来中和废水中的醛的方法。苯胺印刷油墨和相关润版液分别记载于 Cappuccio 等的美国专利号 5, 567, 747 和 Chase 的美国专利号 5, 279, 648 中。最后, Osamu, JP 10-245794 记载了用于纤维素卷筒纸的润湿强度剂, 其构成与润湿强度剂结合的游离甲醛净化剂(包含脲、三聚氰胺、亚硫酸盐、铵或胍盐), 该润湿强度剂可以是例如脲甲醛或三聚氰胺甲醛树脂。

尽管对印刷组合物和生成的包装材料中的醛和其它臭气或臭味的控制进行了大量的努力, 但是本质上仍需要减少污染性臭气或臭味的释放。而且, 还需要提供石版印刷润版液、石版印刷方法、用于石版印刷方法的罩面涂层和生成的石版印刷产物, 该印刷产物的特征在于存在能捕集或减少羰基化合物的释放的活性化学物质, 该羰基化合物来自涂料、油墨、润版液、印刷的图例、印刷的包装材料或方法。

发明概述

我们已发现，在包装材料的制造或印刷中所用的液体组合物，例如水性涂料或溶剂基涂料、用于润湿石版印刷板的含水润版液等，都可通过将活性化学组分引入到液体物质中来改善。印刷后，本发明的组合物可在包装层内保留含活性化学组分的残等。该活性化学物质能充分地减少来自在印刷基底内或印刷基底上的任何层的羰基化合物的释放。在没有活性化学物质的条件下，得自油墨和润版液的印刷残液可释放出大量的臭气或臭味并进入基底包装内含有的物质中。利用改善的润版液物质的石版印刷方法已在印刷完成的过程中以及印刷完成之后减少了羰基化合物的释放。在使用中，可配制水性的罩光涂料组合物，从而含有本发明的活性化学物质。该水性涂料组合物用于在印刷材料的外表面上形成光泽或无光涂饰层。用于形成涂料水溶液的活性化学物质能阻止挥发性羰基化合物穿过该涂层从印刷材料进行释放。本发明的活性化学物质还可加入到印刷材料的制造中所用的其它水性材料中。我们已进一步发现，通过在基底表面上形成能与羰基化合物发生反应并吸收羰基化合物的活性层，可以使得由诸如纸或纸板之类的柔顺性基质制成的印刷基底或容器能够吸收含有羰基化合物的令人不快的臭气或臭味。所述基质、纸张或纸板、层至少在外侧包含平版印刷油墨层。

一般地，印刷结构的外部从纸板层开始，至少含有粘土层、具有罩面层的油墨/润版液层。印刷基底完全形成后，可使用环糊精阻挡层，该阻挡层与活性层协同起作用而有助于吸收或捕集从纸板的外部迁移出来穿过纤维素层进入环糊精层的任何羰基的臭气或臭味，优选该环糊精层置于包装的内部。该环糊精物质可以是未取代的或取代的环糊精物质。该环糊精物质可结合到印刷基底内部的层中、印刷基底外部的与粘土层、油墨/润版液层分开定义的层中，或者将环糊精分布于在基底外部的印刷侧面上任何相容的层内。对于本专利申请的目的，术语“内部”是指形成包装或容器内表面的纸张或纸板料的侧面。该内表面与所封闭的产品相邻。相反地，术语“外部”涉及最终形成纸层

或容器外表面的纸张或纸板的表面。术语“感官”是指为任何目的而摄取物质所引起的任何口腔内的感觉、鼻内或口部感觉。术语“可食物质”是指通过口腔摄取的或经过吸收进入皮肤内的任何材料。

附图简述

图 1 是表示将试验物品储存一段所规定的时间后所分析的静态广口瓶顶空的挥发性有机内容物包括醛内容物的图表。

图 2 是静态顶空分析或醛分析的类似图表，其显示本发明能在更长的时间内降低醛含量的效果。

图 3 类似地显示胶印机试验样品的动态顶空分析，其显示本发明的方法对减少有机物释放的影响。

发明详述

将数种都基于印刷区域和非印刷区域几乎在相同的平面上的印刷图象载体的印刷方法，统称为平版印刷。通常称作石印或平版胶印的平版印刷方法使用带有在制造过程中所定义的图象和非图象区域的印刷板。在石版印刷术中，将油墨涂到图象区域而同时没有涂到非图象区域的能力是基于公知的事实，即润滑脂和水不能轻易地进行混合。用于石版印刷的印刷油墨是疏水的（即）非常油脂性的，将印刷图象载体或印刷板进行特殊的处理，从而使得印刷区域能接受油墨（亲油性和疏水性的）。在相同的条件下，将非图象印刷区域制成斥油墨性（亲水性的或憎油性的）。在该方法中，用于图象区域上的所形成的油墨薄膜的厚度为约 0.5 至 10、优选 1 至 2 μm 。在石版印刷中，用被称作润湿溶液、润版药水或润版液的特殊化学品水溶液对非印刷区域的斥油墨性进行更新和替换。这些溶液能保持或更新非图象印刷区域的亲水性。

石版印刷是化学印刷方法，其中图象板圆筒、油墨和润版液之间的相互作用导致图象在印刷原料（例如，印刷纸张、包装纸板、金属箔和塑料片）上的再现。该方法的一种副产物是来自涂料、润版液组分、油墨溶剂和载色剂的残余的挥发性有机化合物（VOC）。这些副产物中的

许多具有非常低的气味/口味临界值(对于感官是ppb级),例如食品或饮料的消费者可以察觉的气味/口味。在食品包装上的印刷可以改变消费者所体验的食品的明显的感官特性、气味或口味。如果该变化是一种消费者不期望的或不同于过去体验的变化,则甚至最小的几乎不可检测的变化也是令人讨厌的。气味改变可直接产生于食品接触的印刷包装或间接地产生于包装污染物挥发或包装的食品周围环境内的废气,随后经过塑料包装渗透入盒式食品包装内的塑料袋中的食品中。

将本发明的活性化学物质设计成能与挥发性的有机羰基化合物发生反应。这样的化合物通常包括那些挥发性足以使其以使用者可检测到的速率从包装材料中释放出来的物质。典型的化合物包括醛物质、酮物质、羧酸物质和其它的物质。醛物质可包括烷基、脂肪醛和芳香醛,包括甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛、戊烯醛化合物、反-2-己烯醛、庚烯醛化合物、辛醛、顺-2-壬烯醛、苯甲醛和其它的物质。在本发明的印刷材料中常存在的挥发性酮物质包括相对简单的酮,例如丙酮、甲基异丁基酮、甲基(乙基己基)酮、环己酮、二苯甲酮和具有芳基、脂肪基或烷基取代基的其它酮类。而且,挥发性的活性有机羰基化合物的例子包括挥发性的有机酸,例如乙酸、丙酸、丁酸、苯甲酸、及其各种醚类、其各种酰胺类等。

利用石印进纸印刷机和卷筒纸胶印印刷机,在化学过程中将这些溶液和油墨涂布到纸板上。将全部的处理液或涂料涂布到纸板的纸幅上,从而改善光学性能并提供高质量的印刷表面。用于印刷的最普通的表面处理是纸板材料上的粘土基着色涂料。油墨是为满足所需的特征而将各种成分以特定的配方混合在一起的复杂混合物。平版胶印和活版印刷利用因其相对高的粘度而归类为糊剂油墨的油墨。大多数的油墨成分属于三种主要类型,即着色剂(颜料或染料)、载色剂和添加剂。着色剂的功能是提供油墨的可见的有效白色/黑色色调或彩色性能。载色剂是容纳并携带分散的着色剂的液体。载色剂是具有非常特殊的性能的液体。载色剂必须在印刷机上保持是液体,然而在纸张上能完全干燥。载色剂必须能够非常迅速地从液态变成干燥状态。基本

的石印油墨载色剂包括活性干性油和树脂。树脂作为分散助剂加入，并且还可作为粘结剂将着色剂粘合到基底上。油类或载体是将着色剂和树脂通过印刷机传送到纸张上的介质。添加剂用于控制着色剂的湿润和分散、粘性和流动性、油墨干燥的速度，并用于提供适当的油墨/水(润版液)平衡，以允许用润版液将油墨乳化。油墨、水的平衡比率是印刷质量的重要部分。

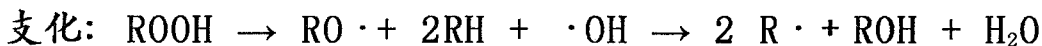
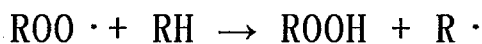
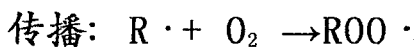
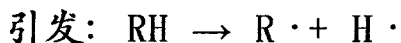
如上所述，在石版印刷法中，印刷板由两种不同的区域组成：非图象区域(亲水性的或亲润版液的)和图象区域(亲油性的或喜油的、疏水性的或憎油的)。一般而言，油墨润版液平衡比率决定了能否将印刷图象均匀地粘合到原纸上，以及干燥类型和速度。在输纸系统中所用的常规平印油墨通常包含颜料和载色剂，并且于 25℃ 的粘度 (ASTM D4040) 小于约 500，或者优选约 50 至 400P(泊)，对于活版印刷为 20-200 泊。载色剂通常包含干性油基液体。用于这类油墨的优选载色剂含有约 30 至 60wt% 的树脂、约 5 至 40wt% 的不饱和干性油和足量的溶剂，以得到在溶剂内的有用粘度。平版印刷方法的速度的控制因素常常是油墨干燥的速度和干燥的彻底性。干燥是指油墨从流体变成固态。印刷涂布的纸板需要油墨非常迅速地干燥。通常通过将金属干燥剂(通常是 Co、Pb、Mn)加入到载色剂中以及将干燥温度提高到 100°F 左右来加速油墨的干燥。干燥过程通常分两步进行。

还可称作调湿溶液或湿润溶液的墨斗液或润版液通常是轻度酸性水溶液，该水溶液含有胶状物，例如重铬酸的碱金属或铵盐、磷酸或其盐。该溶液通常还含有水溶性的、天然的或合成的聚合物，诸如阿拉伯树胶、纤维素、淀粉衍生物、藻酸及其衍生物，或合成的亲水性聚合物，例如聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚苯乙烯磺酸和醋酸乙烯酯/马来酸酐共聚物。另外，该润版液可含有各种其它的添加剂材料，该添加剂材料能维持 pH、减小腐蚀、减少微生物的化学侵蚀、改善对水硬度的耐水性或其它重要的配方性能。平版印刷中的每一个印刷循环都需要用润版液将印刷板湿润，然后将该印刷板涂上油墨，以便使接收油墨图象在化学上或物理上区

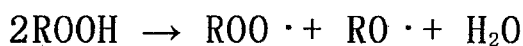
别于非图象区域。据信该润版液能保持或恢复在印刷板的非图象区域形成的涂层。在制造过程中，该非图象区域被制成相对亲水性的。

第一步称作凝固，第二步称作油墨薄膜的硬化。当油墨薄膜凝固后，油墨载色剂渗入到粘土涂层的多孔结构内，然后又渗入到纸张的纤维结构内。油墨颜料和树脂在基底表面上生成涂层。凝固是指纸板上的印刷油墨没有完全干燥，但是可以进行处理而不会弄污。首先油墨在纸板上主要进行物理吸附，然后是油墨的最终化学转化或者是油墨薄膜的硬化。胶印平版印刷油墨的硬化化学转变主要是载色剂中含有的不饱和干性油的自由基氧化聚合。平版印刷用油墨的常规载色剂通常包括主要由甘油三酯的混合物组成的天然脂油。通过加热油之类的特殊预处理可使油的粘度增加，从而得到更粘稠的所谓的聚合油。为了增加油的粘度，预处理引起痕量过氧化物的形成。存在的氢过氧化物是非常不稳定的化合物，并在油墨干燥时因受热而非常易于分解。过氧化物的降解导致自由基的产生，该自由基能与油从空气中吸收的氧进行反应并形成新的氢过氧化物基团。这些过氧化物的随后的降解引起新自由基的产生并导致自氧化过程，然后是聚合或使油干燥。自氧化是分子氧通过自由基机理与干性油的不饱和烃链进行的反应。

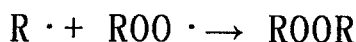
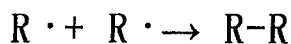
通过下面的四个主要步骤来描述干燥油墨载色剂油的过程，该四个主要步骤的特征在于脂类的自氧化：



(单分子分解)



(双分子分解)



从该路线可以看到，油类的干燥通过丢去油类分子的氢自由基而进行，该氢自由基是由于油分子与源自残余氢过氧化物的自由基反应而失去，而氢过氧化物是通过加热或通过金属干燥剂的作用产生自由基的，该金属干燥剂作为催化剂并促进干燥过程。RH是指任何不饱和的油类分子，其中氢因其位置在与双键相邻的碳上而是不稳定的。油的自由基 $R\cdot$ 非常迅速地与氧发生反应形成过氧自由基，该过氧自由基又与更多的油类分子进行反应，从而形成氢过氧化物和油类自由基。氢过氧化物通过单分子或双分子过程(支化过程)的分解引起自由基的几何增加。终止过程或油的聚合涉及通过两个自由基的加成来消除自由基，或者将自由基转移到某化合物中而形成稳定的基团。这些相对较小的油分子结合成更大的、更复杂的分子，其分子量通常是终止阶段的小分子的分子量的数倍，这种结合过程就是油的氧化聚合，这导致油的干燥。当简单的油类分子是流体时，聚合反应通常生成固体。尽管在纸板表面上的油膜在几秒钟后就变成触摸干燥的，但是在粘土涂层的毛细管孔内的干燥反应延续很长时间，并且随着交联或聚合的进行，渐进的硬化也持续很长时间。通过氧化聚合进行的油类干燥产生了多样化的低分子量的挥发性化合物。

这些化合物，其中大部分是醛类从印刷表面向空气中的释放，是在印刷间和包装中具有强烈气味的的原因，这可引起所包装的食品的污染。带有强亲核性活性基团的非挥发性有机化合物能与强亲电性的醛基发生反应，形成不易挥发的物质，该不易挥发的物质保留在含不挥发基团的层内。当将活性亲核化合物置于润版液的配料中时，它们随后通过乳化过程浸入到油墨中。当挥发性醛通过热氧化降解从油墨载色剂中形成时，它们立即与通过润版液浸入到油墨中的活性化学物质发生反应。

当挥发性醛在粘土涂层或纸板纤维的毛细管孔内形成时，最严重的气味烦恼长期存在。油类在干燥前渗入到纸板的粘土毛细管孔内的过程是一种缓慢的过程。该过程还伴随着油墨载色剂的氧化以及挥发性化合物从印刷纸板的内侧在包装两侧的方向上缓慢地进行扩散。由

于纸板纤维的表面积大，所以挥发性传输非常缓慢。渗入到粘土内的油墨量将决定从纸板的内部的未印刷侧或印刷侧释放出的醛的多少。将活性化学物质引入到润版液便于通过乳化将活性物质转移到油墨中。在油墨层内，该活性物质与来自油墨薄膜所有部分（包括粘土涂层的毛细管孔）的干性油的醛发生发应。可单独使用另外的第二种活性涂布方法，或与活性润版液化学物质组合使用另外的第二活性涂层方法。

涂布方法中的活性化学物质在澄清的罩光水性涂料中加入活性化学物质。该涂料组合物通常包含适于涂末道漆目的的乙烯基聚合物。该聚合物通常配制成还可含迅速干燥溶剂物质的水溶液。典型的涂料组合物包含丙烯酸的、苯乙烯的或其它的聚合物或其混合物，这些聚合物能提供光亮或消光表面涂饰，从而提高印刷图例的可见性能。均聚物、共聚物、三元共聚物等都可使用。一种特别有用的聚合物包含丙烯酸苯乙烯共聚物材料，该材料具有实质性的透明度、柔韧性和成膜性能。在最后的印刷涂饰后立即将该涂料置于油墨上。该涂层提供了光滑、有光泽的末道漆，该末道漆能防止油墨受到摩擦和磨损。随着来自罩面层下的油墨层的醛废气通过油墨上的丙烯酸涂层进行扩散，它们与分散于涂层中的亲核性化学品发生反应，从而消除了其从涂层表面的释放。

简要地讲，本发明试图将活性化学物质用于印刷组合物。该活性化学物质限制或控制挥发性有机羰基化合物从印刷材料中的释放。含有活性化学物质的水性物质包括润版液或涂料。印刷过程和印刷基底可利用该活性化学物质减少或基本上阻止挥发的污染性羰基化合物的释放。本发明的在印刷层所用的活性化学物质包括活性试剂或反应物，该活性试剂或反应物能与层内的挥发性的有机羰基化合物发生反应、吸收或基本上捕集层内的挥发性有机羰基化合物，从而阻止来自印刷层的物质的大量释放。

广义上讲，任何活性化学物质能与这样的羰基化合物发生反应而形成固体产物，具有提高的沸点的产物或具有降低的蒸汽压或挥发度

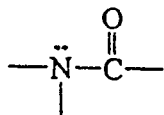
的产物。本发明的水性物质中所用的活性化学物质在水介质中必须是可溶的或至少是可分散的，同时能保持足够的反应性以减少羰基化合物的释放。本发明的活性物质与水发生反应不能达到严重减小其阻止羰基化合物释放的能力的程度。用于捕集羰基化合物的反应包括与HCN(氢氰酸)的反应加成、与亚硫酸氢钠的反应加成、与氨的反应加成、与脲的反应加成、与水的反应加成、与炔属化合物的缩合、伴随失水的与羰基的亲核加成，其包括通过与醇进行缩合而进行的乙酰基的形成、具有羟基胺的氧化物的形成、与胍发生反应的取代脘的形成、碱催化的缩合反应包括羟醛缩合和达村斯合成(与氯乙酸烷基酯发生反应)反应、醛和酮的氧化，以容易地捕集化合物并减少醛和酮。伯胺、杂环胺、羟基胺胍、取代的胍和酰胍、具有 H_2N -基的化合物可与醛和酮发生反应以得到亚胺 $>C=N$ -或shiff碱。其它有用的化合物包括核酸化合物、多肽、三嗪、三唑和取代的三嗪和三唑、胍和取代的胍、咪唑啉和取代的咪唑啉、氨基脲化合物、硫卡巴胍化合物、杂环氮碱、磺酰胺化合物等。

将活性化学物质的组分在用于制备印刷材料的整个水溶液中进行溶解或分散。水性物质干燥后，活性化学物质的残余留在基底上用以与羰基化合物发生反应。该残余物可渗透进纸结构、渗透进粘土形成层、或者其它无机物质中，从而保留在由水性涂料形成的涂层结构内，或者可保留印刷结构的活性组分。在本文的说明书和权利要求中，术语“含活性化学物质的残余物”是指在涂层内或涂层上形成的组分或在印刷结构内形成的层。含活性化学物质的残余物含有能与印刷材料内的挥发性羰基化合物发生反应并进行结合的活性物质。

醛、酮、诸如环己酮之类的环酮与氢氰酸(HCN)形成加成化合物。羟肟是通过加成反应捕集羰基化合物的有用物质。有效浓度的碱金属亚硫酸氢盐($MHSO_3$)，市售的亚硫酸氢盐通常由偏亚硫酸氢钠- $Na_2S_2O_5$ 组成，其与真正的亚硫酸氢盐物质具有实际上相同的性质。由油墨或润版液形成的层内的有效量碱金属亚硫酸氢盐可与挥发性羰基化合物相互作用，形成甲醛化亚硫酸氢盐、醛化亚硫酸氢盐或酮化亚硫酸氢

盐，并将挥发性有机物质固定在亚硫酸氢盐层内。

在表面涂层和润版液中所用的活性化学物质是具有强亲核性活性基团的化合物，该强亲核性活性基能与强亲电性醛基发生反应。有用的亲电体包括含氮的亲电体。有用的化合物具有如下基团：



一组优选的这样的含氮亲电体包括下列化合物：脲、缩二脲、三聚氰酸一酰胺(6-氨基-S-三嗪-2,4-二醇)、三聚氰酸二酰胺(4,6-二氨基-S-三嗪-2-醇)、三聚氰胺、氰尿酸、苯甲酰肼、五氟苯肼、乙二酰二酰肼(草酸二酰肼)、烟酸酰肼、乙基肼基醋酸酯盐酸盐、2-肼基-2-咪唑啉氢溴化物、3-羟基-2-萘甲酸酰肼、肼基甲酸甲酯(甲氧基羰基-酰肼)、1-乙酰基氨基硫脲、二苯基硫卡巴肼、肼基甲酸乙酯(乙氧基羰基-酰肼)、4-乙基-3-氨基硫脲、4-苯基氨基脲、异烟酰异丙肼(4-吡啶羧酸-2-(1-甲基乙基)酰肼)、缩氨基硫脲、二硫代羟基酰胺、苯并三唑、尿苷、尿嘧啶、胸腺嘧啶核苷、胸腺嘧啶、5,6-二羟基尿嘧啶、5,6-二羟基胸腺嘧啶、肌苷、次黄嘌呤、黄嘌呤、黄苷、尿酸(8-羟基黄嘌呤)、尿囊素、鸟嘌呤、鸟苷、烟酰胺、乳清酸(尿嘧啶-6-羧酸)、尿唑、甘脲、乙内酰脲、5,5-二甲基乙内酰脲、吡咯烷-2-酮、吡唑-3-酮、咪唑-2-酮、别嘌呤醇、可可碱、6-磺胺基吡唑、磺胺嘧啶、磺胺二甲嘧啶、磺胺甲噁唑、柳氮磺胺吡啶、磺胺二甲异嘧啶、磺胺异噁唑、苯磺酰肼、苯磺酰胺、1,2,4,5-苯四甲酰胺、苯并咪唑、噁唑啉、4-苯基尿唑、4,4'-氧基二苯磺酰肼、肼基甲酸叔丁酯(t-BOC-酰肼)。

本发明的活性组合物还可以包含公知的格氏试剂。

因此，在润版液、罩光丙烯酸涂料和平版印刷纸张的内表面上涂布的淀粉涂层或粘土涂层内引入活性化学物质，能有效减小印刷表面上的醛，因此减少了来自平版印刷材料两个表面的醛的释放。该活性化学物质可溶解或悬浮于印刷过程所配制的材料使用的水介质中。在含水配方中所用的活性化学物质的量足以与挥发性的有机羰基化合物

发生反应，或减慢挥发性羰基化合物的释放。该含水配方可含有多达50wt%的活性化学物质组分。该活性化学组分可溶解于或悬浮于含水配方中，其数量为约0.01至约40wt%，优选0.1至约33wt%或最优选0.5至约25wt%。

可印刷的基底包括纸张、纸板、金属、金属箔、塑料、塑料膜和其它能接受并保留胶印图象的材料。本发明的最主要的焦点在于印刷纸张、纸板或柔性薄膜材料。纸张和纸板是由离散的纤维素纤维制成的薄片状材料，通常该离散的纤维素纤维结合成连续的纸幅。得自各种天然资源（包括木材、稻草、大麻、棉花、亚麻、马尼拉麻等）的纤维素纤维可用于造纸。纤维素通常是包含链长度为500至5000的葡萄糖单元的聚合物。通常通过将纤维源制浆成纤维素纤维的水分散体来制备纸张。通常在Fourdrinier机器内，在筛上形成湿纤维素层，然后将该纤维素层挤压、脱水并干燥成纸张或纸板组合物。一般地，纸张结构的厚度小于 $305\mu\text{m}$ ，而纸板作为一种更厚的材料通常厚度超过 $300\mu\text{m}$ （在英国为 $250\mu\text{m}$ ）。纸张的通常的重量为 $30\text{--}150\text{g}/\text{m}^2$ ，但是特殊应用需要的重量低至 $16\text{g}/\text{m}^2$ 或高至 $325\text{g}/\text{m}^2$ 。在任何给定的基重（gramage）条件下，纸张的密度通常为 $2.2\text{--}4.4\text{g}/\text{cm}^3$ ，提供了非常宽范围的厚度。纸板通常是重量大于约 $250\text{g}/\text{m}^2$ 的片状材料，根据ISO标准。一般地，纸板用能改善外观、加工性能、印刷能力、强度、光泽的各种材料或其它材料进行涂布。通常将涂料以水或有机的溶液或分散体进行涂布。涂层常常包含具有粘合剂物质的颜料或其它无机层，该粘合剂物质通常是天然的或合成的有机物质。典型的颜料包括粘土、碳酸钙、二氧化钛、硫酸钡、滑石等。常用的粘合剂包括诸如淀粉、酪蛋白和大豆蛋白质之类的天然生成的粘合剂以及合成粘合剂，该合成粘合剂包括苯乙烯丁二烯共聚物、丙烯酸聚合物、聚乙烯醇聚合物、醋酸乙烯酯材料和其它的合成树脂。

平版印刷方法的一种常用结构包括纸张或纸板基底、粘土层（或其它无机的可印刷表面）、在粘土层上和粘土层内形成的包含油墨或润版液的层，如果需要，还有为油墨提供保护和光泽特性的丙烯酸罩面涂

层。可使用其它层来改善或提供其它的性能或功能。

平版印刷方法通常用于在金属物体或金属箔上或在热塑性物体或薄膜上提供图象。金属箔和热塑性薄膜通常可以在市场上得到，并且其厚度通常为约 $5.1\ \mu\text{m}$ 至 $127\ \mu\text{m}$ ，优选 12.7 至 $76\ \mu\text{m}$ 。常用的合成材料包括铝箔、聚乙烯薄膜、纤维素醋酸酯薄膜、聚氯乙烯薄膜和其它材料。

润湿剂、墨斗液或润版液通常是水性材料，用来处理平版印刷板从而确保疏水性油墨物质保留在适当的板位置上，以在印刷基底上形成正确的图象。为在印刷板上产生亲水性区域，通常在涂布疏水性油墨前，将润版液涂布到板上，该亲水性区域不被疏水性油墨物质所湿润。将润版液谨慎地进行配制，从而最优化印刷板上物质的湿润性能。润版液包含 pH 调节和控制组分、流动控制剂和稳定剂。流动控制剂减小水的表面张力、维持板的非图象区域的均匀湿润、保持非图象区域的清洁并促进油墨乳液中极细的稳定水的形成。pH 调节和控制物质有助于阻止腐蚀、有助于阻止蓄积处内真菌或细菌的生长并维持润版液内的均匀组成。

本发明的润版液组合物包含水溶性的聚合物。所述聚合物的例子包括天然物质及其改性物质，例如阿拉伯树脂、淀粉衍生物（例如，糊精酶分解的糊精、羟丙基化的酶分解的糊精、羧甲基化的淀粉、磷酸化淀粉、辛烯琥珀酸化的淀粉）、藻酸盐、纤维素及其衍生物（例如，羧甲基纤维素、羧乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素）和合成物质，例如聚乙二醇及其共聚物、聚乙烯醇及其共聚物、聚乙烯吡咯烷酮及其共聚物、聚丙烯酰胺及其共聚物、聚丙烯酸及其共聚物、乙烯基甲基醚/马来酸酐共聚物和醋酸乙烯酯/马来酸酐共聚物和聚苯乙烯磺酸及其共聚物。上述的其它水溶性聚合物的量可以为 0.0001 至 1% 重量，优选为 0.0001 至 0.1% （重量），更优选为 0.001 至 0.05% （重量），按照润版液计，按照另一个实施方案，所述量优选为 0.01 至 1% 重量，更优选 0.05 至 0.5% 重量。

在本发明的润版液组合物中，水溶性有机酸和/或无机酸或其盐可用作 pH 缓冲剂，并且这些化合物对润版液的 pH 调节或 pH 缓冲以及对平版印刷用印刷板载体的适当蚀刻和耐腐蚀性是有效的。有机酸的优

选例子包括柠檬酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、乙酸、葡糖酸、羟基乙酸、草酸、丙二酸、乙酰丙酸、磺胺酸、对甲苯磺酸、植酸和有机膦酸。无机酸的优选例子包括磷酸、硝酸、硫酸和多磷酸。另外，这些有机酸和/或无机酸的碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或有机胺盐可适当使用，并且这些有机酸、无机酸和/或其盐可单独使用或以这些化合物中的两种或多种的混合物进行使用。润版液中含有的这些化合物的量优选为 0.001 至 0.3% (重量)。润版液优选在 pH 值为 2 至 7 的酸性范围内使用。如果配方中含有碱金属氢氧化物、磷酸、碱金属盐、碱性碳酸盐的金属盐或硅酸盐，则次通常的是将润版液于 pH 值为 7 至 11 的碱性范围内使用。

该润版液组合物任选地包含通常含聚合物的非离子表面活性剂材料，该聚合物包含环氧乙烷和/或聚环氧丙烷。该表面活性剂物质可以是环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段或混嵌共聚物。而且，可以将该物质接枝到相对疏水的基团上，该疏水基团可包含醇残基、酸残基、芳香族残基或其它残基。润版液的一种有用的成分是 2-乙基-1,3-己二醇的环氧乙烷或环氧丙烷加合物，或炔属醇或炔属乙二醇的类似加合物。这样的材料调节物料的流动性能，从而确保润版液和油墨尽可能少地混合。其它的表面活性剂也可用于本发明的润版液中，该表面活性剂包括阴离子表面活性剂，例如包括链烷磺酸盐、烷基苯磺酸盐、脂肪酸盐、烷基萘磺酸物质、烷基磺化琥珀酸盐、石油磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基醚磺酸盐的磺化材料、相关的磷酸盐、阴离子聚合物材料和其它的材料。硅氧烷和氟表面活性剂也可使用。

本发明的润版液可包含螯合剂化合物，诸如 EDTA、次氨基三乙酸、1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、膦酰基烷烃三羧酸、三聚磷酸钠、沸石和其它的物质。

该润版液还含有对涂布后的润版液的蒸发速率进行调节的醇或醚材料。而且，本发明还含有能影响表面润湿的溶剂材料。该羟基和醚化合物包括乙醇、异丙醇、乙二醇、丁二醇、己二醇、丙三醇、双丙三醇和其它单-、二-和三-羟基化合物。适当的醚类溶剂物质包括乙二

醇单甲醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、三甘醇单乙醚、乙二醇单乙醚和其它相关的醚醇溶剂材料。本发明的羟基和醚醇或溶剂材料可单独使用或以混合物的形式使用，用量为组合物的约 0.01 至约 5wt%、通常是 0.1 至 3wt%。

可按照下表制备通常配方的本发明的润版液：

表 1

润版液使用的配方

在水介质中的成分	有效量 Wt.-%	优选量 Wt.-%	最优选量 Wt.-%
水溶性聚合物	0.0001 至 0.1	0.0005 至 0.05	0.001 至 0.01
缓冲剂-pH 调节剂	-	0.001 至 0.5	0.01 至 0.1
螯合剂	-	0.001 至 1	0.0001 至 0.5
表面活性剂	-	0.0001 至 0.5	0.001 至 0.1
功能性添加剂	-	0.0001 至 1	0.001 至 0.5
羰基活性化学组分	1-40	5-33	10-25

通过混合更高浓度的浓缩液可很容易地由所有的成分或选择的成分来制备浓缩组合物。

罩光涂层

本发明的活性化学物质可用于水性的罩光涂料溶液中。当结合在水性罩光涂料溶液中时，该活性化学物质能阻止羰基化合物从印刷区域穿过罩光涂层迁移并从印刷材料逸出。本发明的罩光涂料物质通常是聚合物的水乳液，例如丙烯酸类或常用的共聚物。罩光涂料或清漆还可包含能改善应用、罩面涂层外观、光泽或消光外观的烃类蜡和其它成分。罩光涂料可包含能用于建立或维持水溶液内的聚合物和其它成分分散的表面活性剂或乳化剂。天然的、合成的或其它聚乙烯蜡经常用于罩光涂层来改善本发明的疏水性或防水性方面。

按照一个实施方案，本发明提供一种在印刷结构中用作罩面漆的罩面层溶液，该溶液包括：

- (a) 主要比例的水介质；
- (b) 水溶性聚合物，其量为所述溶液的 10 至 80wt%；和
- (c) 活性组合物，它能与挥发性有机羰基化合物发生反应，从而充分地减少来自润版液、油墨、纸板、粘土涂层或罩面层的羰基化合物的释放，所述活性组合物包含亚硫酸氢盐、胼、三嗪、三唑、咪唑啉、氨基脲、酰胼或脲。

可按照下表制备通常配方的本发明的涂料溶液：

表 2
罩光涂料溶液使用的配方

水或溶剂介质中的成分	有效量 Wt.-%	优选量 Wt.-%	最优选量 Wt.-%
可分散的聚合物或共聚物	0.0001 至 0.1	0.0005 至 0.05	0.001 至 0.01
螯合剂	-	0.001 至 1	0.0001 至 0.5
表面活性剂	-	0.0001 至 0.5	0.001 至 0.1
功能性添加剂	-	0.0001 至 1	0.001 至 0.5
羰基活性化学组分	0.01-3	0.1-2	0.5-1

通过混合更高浓度的浓缩液可很容易地由所有的成分或选择的成分来制备浓缩组合物。

油墨

油墨通常包含在载色剂或载体内的着色物质的分散体，该分散体形成可随后转印到基底上的流体或糊剂，并以图象的形式在基底上干燥。在该混合物中所用的着色剂包括颜料、调色剂、染料或其组合。载色剂通常用作着色剂的载体。通常将油墨在基底上以薄膜的形式进行涂布，该薄膜快速干燥成无污迹的永久性图象。本发明的油墨的重要性能包括流变性、粘性或流动性、干燥性能、上色性能和典型的最终使用的基底。油墨通常包括颜料、染料、干燥剂、蜡、抗氧化剂和各种添加剂。该添加剂可包括润滑剂、表面活性剂、增稠剂、凝胶、去泡剂、稳定剂和防腐剂。该油墨的最基本配方包括颜料或着色剂和载色剂。载色剂通常包含树脂、溶剂和添加剂。溶剂用于溶解树脂、减小粘度并蒸发以促进图象的形成。有机和无机颜料和着色剂都常常用于现代的液体染料中。

典型的载色剂体系包含不饱和植物油和任选的树脂、醇酸材料和通常是高沸点石油馏出物的溶剂。常用的植物油包括甘油三酯油，它包含一个甘油分子和三个分子的通常含 12 至 22 个碳原子的不饱和脂

肪酸的反应产物。所述油通常通过相邻的甘油酯分子的交联来干燥，典型地是通过氧攻击不饱和键 α -位的活性亚甲基而实现交联。该活性体系促进脂肪部分之间的交联，从而造成载色剂的实质性的固化。利用无机促进剂或催化剂可促进该交联反应。可用于常用载色剂中的树脂包括诸如松香或树胶、木松香、妥尔油松香、脂松香等之类的松香物质。为已知的目的，可将酚醛树脂和树脂改性的酚醛树脂用于载色剂中。可用于载色剂中的其它树脂包括烃树脂、萜烯树脂、丙烯酸聚合物、环化橡胶、醇酸树脂和其它的树脂。常用的载色剂可与石油馏出物结合。可使用石蜡和环烷基馏出物。一般地，这些馏出物的沸点为 240 至 320 $^{\circ}\text{C}$ 。具有油墨配方的复杂有机组分的油墨可以是挥发性有机羰基化合物的来源。通过利用本发明的润版液或本发明的涂料组合物形成的活性化学物质的残余物来捕集这些挥发性物质。

实验

我们已试验了活性印刷润版液化学物质和活性罩光涂料化学物质对减少感官上令人讨厌的油墨氧化产物例如醛和酮的释放的有效性。进行设计的试验来测定活性印刷润版液化学物质和活性罩光涂层化学物质对消除残余的油墨和纸板气味的影晌。

试验材料

原料

SBS 纸板

1245C 丙烯酸罩光涂料

FC3 润版液

平版印刷油墨

苯甲酰肼

硫酸胍

脲

原料制造商

Fort James Corporation

Coatings & Adhesives Corporation

Press Color, Inc.

Sun Chemical

Aldrich Chemical Company

Aldrich Chemical Company

Aldrich Chemical Company

试验材料

成分	wt.-%
1245C 丙烯酸涂料	
丙烯酸-苯乙烯共聚物	35-37
Amm. 氢氧化物 28%	1-5
蜡	0-12
表面活性剂	1-3
消泡剂	0.1-0.5
ZnO	0.0-0.7
FC3 润版液(用水按 1:32 稀释)浓缩物	
聚烷氧基化聚醚非离子表面活性剂	0.7-1.5
羟丙基纤维素	0.1-0.15
树脂	3-10
聚乙二醇蜡	0.6-0.8
纤维素树脂	12-20
硝酸钾	0.7-2.0
硫酸	0.09-0.2
苯甲酸钠	0.1-2.0
硫酸镁	0.03-2.0
阿拉伯树脂	0.9-2.0
柠檬酸	2.0-2.5
硫酸氢钠	0.2-0.3
水	59-83
平版印刷油墨	
颜料	70-80
不饱和油(桐油/植物油)	17-27
蜡	0-3
催化剂(硝酸钴或铈干燥剂)	0.2-0.6

实验室试验物品的制备

纸板：购自 Fort James Corporation, Pennington, AL 制造厂的固体漂白亚硫酸盐浆纸(SBS) - 20 纸厚度纸板。将样品裁剪成 27 英寸 × 30 英寸。

平印油墨：得自 Sun Chemical, Carlstadt, NJ 07072 的黄色油墨
对照的罩光涂料：1245C, 含有 47%固体的水性苯乙烯丙烯酸共聚物,
购自 Coatings and Adhesives Corporation, Leland, NC 28451
范例性的试验的罩光涂料：1245C 涂料, 该涂料含有:

苯甲酰肼 1.0%;

苯甲酰肼 0.5%;

硫酸胍 2.5%;

脲 10%;和

苯甲酰肼 0.5%和脲 5%

所有的加入到 1245C 水性罩光涂料中的加入量是以湿重百分数为基准。在室温下制备试验涂料, 适度搅拌 30 分钟以确保完全溶解。

对比润版液: FC3 (Press Color Inc., Appleton, WI 54915)

试验用润版液: 具有 33%脲的 FC3

将对比润版液的 1 份 FC3 用 29 份去离子水稀释。试验用润版液是将 1 份 FC3 用 19 份去离子水和 10 份脲进行稀释, 并用 H_2SO_4 将 pH 调至 3.9。

具有油墨和罩光涂层的纸板的实验室制备: 将 20g 油墨与 20g 稀释的润版液在研钵中混合, 并利用捣棒充分混合 5 分钟。然后将过量的润版液排出, 利用软橡胶印刷辊以连续的均匀层形式将少量的该油墨印刷到 SBS 纸板的粘土涂过的侧面上。油墨在空气中干燥 30 分钟, 然后将 1245C 涂料用 2.5 号刮漆棒 (得自 Industry Tech of Oldsmar, FL) 进行涂布。将涂料于室温干燥 30 分钟, 然后从纸板上剪下 1.75 英寸直径的圆盘 (2.4 英寸²), 立即将该圆盘置于 250ml I-Chem 瓶内并盖上盖子。表 3 提供了实验室试验设计的概述。

表 3
实验室实施例的试验物品概述

实施例序列	纸板类型	罩光涂料中的活性化学物质	润版液中的活性化学物质
1	SBS	无	无
2	SBS	1%苯甲酰肼	无
3	SBS	0.5%苯甲酰肼	无
4	SBS	0.5%苯甲酰肼	33%脲
5	SBS	2.5%硫酸脲	33%脲
6	SBS	10%脲	33%脲
7	SBS	无	33%脲
8	SBS	0.5%苯甲酰肼和5%脲	33%脲

纸板中挥发性物质的分析概述

实验室试验物品的静态广口瓶顶空分析

在密闭过程中，实施例实验室试验样品中的挥发性化合物脱气进入到广口瓶的顶空。然后分析在取自广口瓶顶空的空气等分试样中的这些挥发物，并且随后通过静态顶空气相色谱/火焰离子化检测器(GC/FID)将各个组分进行鉴定和定量。

将一个 1.75 英寸直径的圆盘(2.4 英寸²)置于 250ml I-Chem 瓶内，用隔膜端盖子拧紧到瓶子上而盖紧，从而准备好样品调理。制备表 3 中 8 个实施例的两个样品组。对于第一样品组，通过将瓶子置于维持在 100° F (38°C) 的控制环境中并保持 24 小时，然后取出瓶子并于室温保持 24 小时来进行样品的调理，然后利用火焰离子检测器通过静态顶空气相色谱进行分析。对于第二样品组，通过将瓶子置于维持在 100° F (38°C) 的控制环境中并保持 120 小时，然后取出瓶子并于室温保持 24 小时来进行样品的调理，然后利用火焰离子检测器通过静态顶空气相色谱进行分析。表 4 概括了调理 48 小时的样品的分析结果。表 5 概

括了调理 48 小时的样品的分析结果。表 4 的浓度是基于广口瓶顶空内分析物的 μm (微升体积), 以 $\mu\text{L}/\text{L}$ (体积/体积)或 ppm 表示。表 3 和表 4 中的测试结果分别绘制于图 1 和 2 的堆积柱形图中。

用于静态顶空分析的设备

配备有火焰离子检测器、具有 1ml 进样回路的六通加热进样阀 (Aspen Research Corporation)和数据积分器的气相色谱 (HP 5880)。

J & W 毛细管柱 DB-5, 30M \times 0.25mm ID, 1.0 μm df。

校正标准样

通过将一定体积的工作标准样加入到容量瓶中并用试剂水稀释到特定的体积, 制备至少三个浓度的校正标准样(乙醛、丙醛、戊醛、己醛和苯甲醛)。一个标准样的浓度接近但高于本方法检测极限。其它的浓度相应于在样品的顶空可发现的预期浓度范围。

仪器参数

利用下面的方法参数通过气相色谱分析标准样和样品:

柱: J&W 柱, DB-5, 30M, 0.25mm ID, 1 μm df

载气: 氢气

分离排空: 9.4ml/分钟

注入口温度: 105 $^{\circ}\text{C}$

火焰检测器温度: 300 $^{\circ}\text{C}$

柱箱温度 1: 40 $^{\circ}\text{C}$, 无延迟

程序速率 1: 15 $^{\circ}\text{C}$

柱箱温度 2: 125 $^{\circ}\text{C}$, 无延迟

速率 2: 20 $^{\circ}\text{C}$

最终的柱箱温度: 220 $^{\circ}\text{C}$

最终的延迟时间: 0 分钟

将六通进样阀的温度设定至 105 $^{\circ}\text{C}$ 。

试验化合物的响应因子

由每种化合物的校正曲线斜率或响应因子(RF)计算试验化合物的浓度。然后将浓度按 250ml I-Chem 瓶的体积进行体积校正。

化合物的浓度 (ppm) = 峰面积/校正曲线斜率

化合物的特定 RF = 化合物的浓度 (ppm) /峰面积

化合物的浓度 (ppm) = 峰面积 ×RF

表 4

实验室制备的试验物品的 48 小时静态广口瓶顶空 GC 分析结果
(这些数据示于图 1 中)

实施例 序号	乙醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	丙醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	戊醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	己醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	苯甲醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	总醛量 $\mu\text{L/L}$ (V/V)
1	49	77	31	8.2	0.06	166
2	32	1.5	ND	ND	0.01	34
3	33	1.5	0.29	0.05	0.01	34
4	40	1.3	ND	ND	ND	41
5	37	2.1	0.72	0.16	0.01	40
6	29	1.2	0.11	0.04	ND	31
7	37	1.0	0.14	0.05	ND	38
8	30	0.98	0.06	0.02	ND	31

$\mu\text{L/L} = \text{PPM}(V/V)$, ND = 未检测到

表 4 的数据表明, 在罩光涂料和润版液中都不含活性化学物质的实施例 1, 有大量的醛释放到静态广口瓶的顶空。不含活性化学物质的实施例 1 的总醛量超过 160ppm (体积/体积)。在罩光涂料、润版液或两者中都使用活性化学物质的实施例 2-8, 有小于 41ppm 的总醛量, 按照体积/体积的基准计。这表明显著地减少了顶空内醛的释放。数据表明, 将活性化学物质置于罩光涂料中对醛的减少是有效的(参见实施例 2 和 3)。而且, 在润版液中使用活性化学物质对醛的减少也是有效

的(参见实施例 4)。

表 5
144 小时静态顶空 GC 分析结果

实施例 序号	乙醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	丙醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	戊醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	己醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	苯甲醛 $\mu\text{L/L}$ (V/V)	总醛量 $\mu\text{L/L}$ (V/V)
1	57	100	36	9.5	0.06	203
2	33	1.7	0.03	0.01	0.01	35
3	46	81	27	8.3	0.07	162
4	40	1.6	0.09	0.05	0.01	42
5	38	14	5.1	1.7	0.03	59
6	28	1.7	0.50	0.12	0.01	30
7	39	3.3	1.6	0.40	0.01	44
8	28	1.5	0.40	0.08	0.01	30

$\mu\text{L/L} = \text{PPM}$ (体积/体积)

ND = 未检测到

144 小时的试验数据对应于表 5 中的数据。实施例 2 和 4 至 8 都表明, 因在罩光层、润版液层或两者中使用本发明的活性物质, 醛含量大大减小。只在罩光涂料中使用仅 0.5% 苯甲酰肼的实施例 3 显然被醛淹没, 在顶空留下一定程度上显著量的醛。但是, 1% 苯甲酰肼的使用显示, 该数量的活性化学物质足以充分减少醛的释放。

胶印机试验物品的制备

当利用平版胶印印刷方法和商业上所用的胶印进纸油氧化油墨时, 下面是印刷样品的胶印机条件的描述, 该样品用于标准的气味和感觉变化的分析。所有的试验在运行平版胶印机所用的标准工业条件下进行。

用于该特殊试验的胶印机是 6 色 Heidelberg Speedmaster

Multicolor 胶印印刷机 - 71 × 102cm (28 英寸 × 40 英寸)。用于制备平印用印刷板的薄膜是商用的整套薄膜，该薄膜先前曾用于糖果类卡纸的生产。所用的薄膜要求具有 5 种颜色(5 种不同的平印用油墨颜色)。为了向油墨中加入摩擦保护以及得到更高的印刷光泽，将水性罩光涂料用于印刷机的最后一个(第六个)单元。用 # 3 赞恩杯测定的该水性涂料的粘度为 18 秒。

该印刷机配备有 EPIC 阻尼器而没有桥式辊。将印刷机的所有单元通用的缓冲润版液(pH 4.5)用于该试验。润版液由 Press Color, Appleton, WI 供给。

经过最后一个或第六个单元后，使用 Electro Sprayer System's, Inc. Accutron Short-wave Infrared Dryer 以帮助水性涂料的干燥。在整个试验中将该单元设置在 35%的操作水平。利用 Oxy-Dry Powder 涂施器将最少量的淀粉喷雾粉末(Varn Products # C-270)涂布到印刷纸张上。

用于平印油墨涂布的颜色轮转是三原色蓝、三原色红、三原色黄、特殊线的褐色和特殊的背景黄。这些油墨的粘性值从最先印的三原色蓝时的 16 (在 Inkometer 上于 90℃、1200RPM 在 1 分钟测定的结果)变化至最后印的背景黄时的 11。三原色的膜厚度为 0.3 至 0.5 密耳。两条特殊线颜色的膜厚度为 0.5 至 0.8 密耳。对于平版胶印机的三色版和特殊的颜色有标准的操作范围。

可以使用常规的油墨分配辊和常规的印刷橡皮布。所用的都与常用的该类型设备相同。凸印板用于涂布水性涂料。

在该试验过程中，无论如何变化，收纸堆高度维持在 30 英寸。印刷机的运转速度为 5000 张纸/小时。该试验所用的纸板的尺寸为 27 英寸 × 30 英寸，厚度为 0.020 英寸。将印刷纸张堆积维持 24 小时，然后将其暴露于空气中、进行切割和密封气味。

表 6
胶印机实施例的试验物品概述

实施例序号	纸板类型	罩光涂料中的活性化学物质	润版液中的活性化学物质
9	SBS	无	无
10	SBS	无	33%脲
11	SBS	1%苯甲酰肼	33%脲

印刷板的挥发性物质的分析概述

平版胶印制品的动态顶空 GC/MS 分析

实施例平版胶印机样品内的残余挥发性化合物在密闭过程中发散到广口瓶的顶空。在室温下将发散到顶空内的挥发性物质从顶空吹出、在 Tenax 柱上收集并从该柱上汽提出来，然后用高分辨气相色谱/质谱进行分析。

将印刷纸板样品裁剪成 4 英寸 × 5 英寸的片。将所述纸板试验物品卷起并置于 250ml I-Chem 瓶内。将样品瓶置于保持在 100°F 的控制环境中维持 24 小时。于 100°F 维持 24 小时后，将样品从控制环境中取出并于室温保持 16 小时，然后进行分析。样品调理后，将顶空瓶转移到一个吹扫和捕集进样器内 (Hewlett Packard Model 19395A)，该进样器直接与 Hewlett Packard 5890 气相色谱相连。然后将已经脱气到瓶中的挥发性物质从瓶的顶空吹出，随后通过动态顶空高分辨气相色谱/质谱 (GC/MS) 对各个组分进行鉴定并定量。通过其色谱的保留时间 (以分钟表示) 和其质谱 (与标准参照物质的光谱相比)，可以鉴定未知样品分析物 (利用 74 种分析物的具体列表)。试验分析物的定量是基于每种分析物对内标的响应因子。表 7 概括了胶印机样品 GC/MS 分析结果。表 7 中的分析物浓度基于每克纸板通过动态顶空回收的分析物的 ng(重量)-ng/g 纸板(重量/重量)或 ppb。表 7 的测试结果绘制于图 3 内的堆积柱形图中。

图 3 表示，在润版液或罩光涂料和润版液中所用的活性化学物质

对减少醛的释放是有效的。在任何层内都没有活性化学物质的实施例 9 在顶空内释放出大于 6000ppb 的相当大比例的醛。在实施例 10 中，润版液中少量脲的使用显著地减少了醛的释放。在罩光涂料和润版液中都使用活性化学物质的实施例 11 中，成功地并实质性地减少了醛的释放，如图 3 所示。

通过动态顶空高分辨 GC/MS 进行的纸板分析

样品的引入：

吹扫时间：15 分钟

吹扫流速：33mL/分钟的氦气

捕集：4 号 (OI Corp)

解吸：于 185℃ 进行 2 分钟

阀温度：150℃

输送线温度：150℃

气相色谱：

柱：DB-5 (30m × 0.20mm, 0.8 微米膜)

流速：35mL/分钟的氦气

注射器：250℃

始温：10℃

起始延迟：5 分钟

温度梯度：6℃/分钟

终温：185℃

分析：34 分钟

质谱：

HP 5970

质量范围：33-260emu (全程扫描)

标准样

内标：1,4-二氟苯、氯苯-d5

代用品：溴氯甲烷、萘-d10

表 7

胶印机试验物品的动态广口瓶顶空 GC/MS 结果

样品 ID: Aspen ID 分析物	EQL ng/g	实施例 A ng/g	实施例 B ng/g	实施 C ng/g
脂肪醇		ND	ND	ND
异丙醇	1.3	ND	ND	ND
2-庚醇	40	ND	ND	ND
1- 辛醇	6.7	ND	ND	ND
1- 壬醇	13	ND	ND	ND
脂肪醛		5431	3705	1534
丙醛	1.3	3127	2086	926
异丁醛	2.0	7.2	5.6	2.0
丁醛	1.3	150	144	53
异戊醛	3.3	2.0	1.2	0.5
2-甲基丁醛	2.0	ND	ND	ND
戊醛	1.3	1555	1107	411
己醛	2.0	537	322	119
庚醛	3.3	17	11	3.8
辛醛	2.0	21	18	10
壬醛	20	15	10	8.7
芳香醛		ND	ND	ND
苯甲醛	1.3	ND	ND	ND
苯乙醛	13	ND	ND	ND
不饱和醛		167	156	23
丙烯醛	3.3	21	43	4.3
反-2-丁烯醛	3.3	6.9	5.7	0.6
反-2-戊烯醛	6.7	24	18	2.7
反-2-己烯醛	6.7	25	20	3.6
反-2-庚烯醛	3.3	90	69	12
反-2, 顺-6-壬二烯醛	3.3	ND	ND	ND
反-2-壬烯醛	40	ND	ND	ND
反-2, 反-4-壬二烯醛	13	ND	ND	ND
re-2, 反-4-癸二烯醛	6.7	ND	ND	ND
脂肪酮		20	11	10
丙酮	1.3	ND	ND	ND
2, 3-丁二酮	1.3	1.9	1.5	1.2
2-丁酮	1.3	ND	ND	ND
4-甲基-2-戊酮	1.3	7.1	4.8	5.8
3-己酮	2.0	0.7	0.2	0.2
2-己酮	3.3	3.0	1.6	0.2
3-庚酮	3.3	2.9	1.4	0.9
2-庚酮	6.7	4.0	2.0	1.6

表 7(续表)
胶印机试验物品的动态广口瓶顶空 GC/MS 结果

不饱和酮		ND	ND	ND
1-庚烯-3-酮	1.3	ND	ND	ND
1-辛烯-3-酮	2.7	ND	ND	ND
1-壬烯-3-酮	13	ND	ND	ND
芳香族化合物		331	285	294
苯	1.3	0.9	0.4	30
甲苯	1.3	9.2	8.5	6.4
乙苯	2.0	3.2	2.6	0.8
m, p-二甲苯	1.3	6.2	4.8	4.6
苯乙烯	3.3	30	22	15
o-二甲苯	2.0	8.7	6.8	6.4
异丙苯	3.3	6.6	5.1	6.9
正丙苯	1.3	14	12	11
1, 3, 5-三甲基苯	2.0	46	41	41
α -甲基苯乙烯	1.3	72	62	49
叔丁基苯	2.0	ND	ND	ND
1, 2, 4-三甲基苯	2.0	127	114	118
仲丁苯	3.3	3.1	2.4	2.6
4-异丙苯	2.0	4.0	4.3	3.6
正丁苯	3.3	ND	ND	ND
烷烃		513	567	396
己烷	2.0	18	12	13
2, 2-二甲基己烷	1.3	ND	ND	ND
辛烷	2.0	33	17	7.6
癸烷	1.3	9.3	14	17
十二烷	20	71	88	81
十四烷	40	381	436	277

表 7(续表)
胶印机试验物品的动态广口瓶顶空 GC/MS 结果

烯烃		12	9.0	15
1-己烯	1.3	ND	ND	ND
反-2-己烯	1.3	ND	ND	ND
1-辛烯	1.3	ND	ND	ND
月桂烯	1.3	ND	ND	ND
1-癸烯	3.3	ND	ND	ND
1-十二碳烯	1.3	2.7	4.1	7.0
1-十四碳烯	27	9.2	4.9	7.9
醋酸酯		22	13	7.1
醋酸甲酯	1.3	ND	ND	ND
醋酸乙烯酯	2.0	0.8	0.7	0.3
醋酸乙酯	2.0	3.7	2.5	1.6
醋酸异丙酯	2.0	ND	ND	ND
醋酸烯丙酯	2.0	15	7.7	3.9
醋酸正丙酯	3.3	1.6	1.7	1.1
丁酸乙酯	3.3	ND	ND	ND
醋酸正丁酯	1.3	0.8	0.2	0.1
醋酸正戊酯	1.3	ND	ND	ND
醋酸异戊酯	6.7	ND	ND	ND
总的烃类		6496	4746	2279

ND = 未检测到 EQL = 估计量

表 7 显示了对胶印机试验样品释放出来的挥发性物质进行的分析。我们相信，图 3 的数据（基于表 7 的数据）表明了活性化学物质的主要作用在于充分地减少了挥发性醛的量。烷烃和烯烃基本上没有受到影响，然而实质上除去了不饱和醛和脂肪醛。

按照目前的理解，前述的具体实例和数据描述了本发明。本发明可具有各种实施方案和方面。相应地，本发明包括在以下附加的权利要求书中。

图1

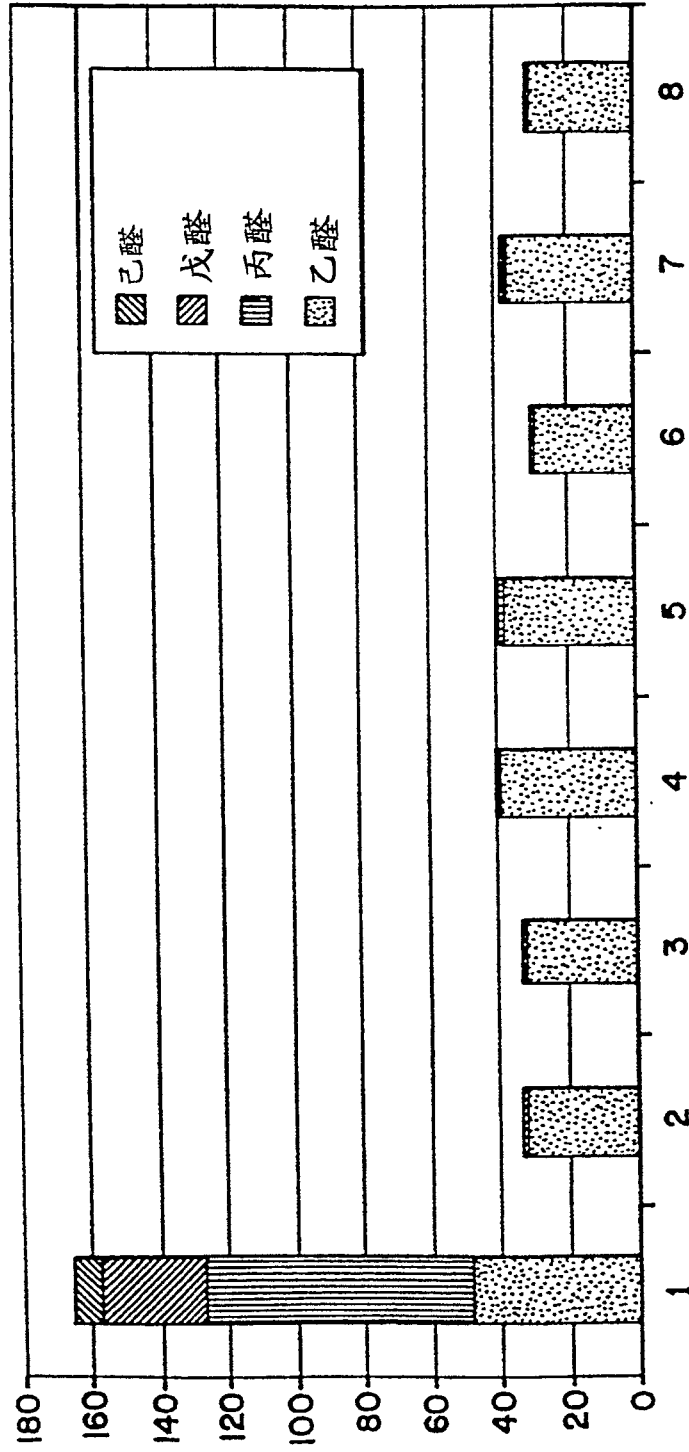


图2

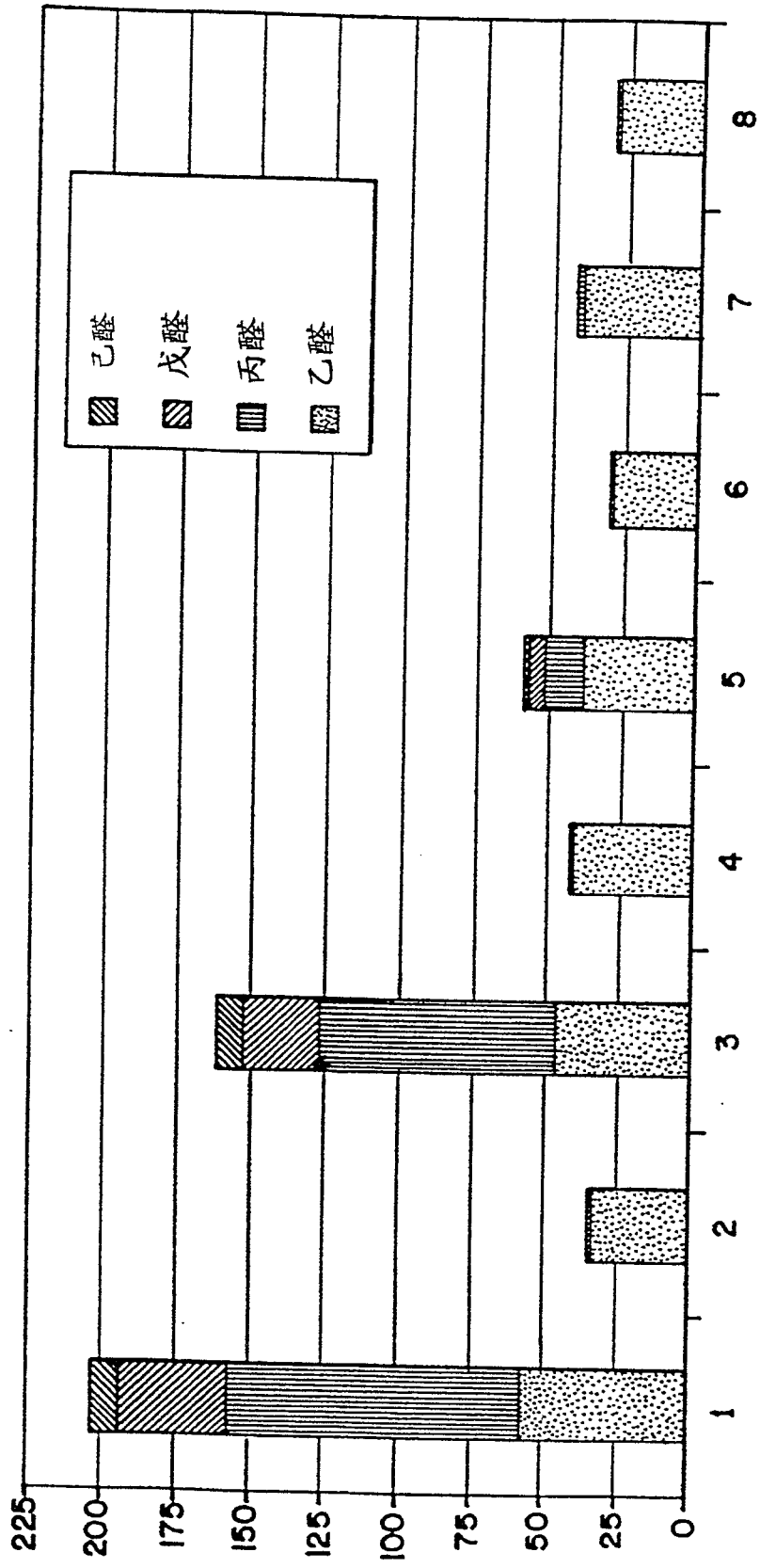


图3

