



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101407144 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 28

(21) 申请号 200810161753. 5

JP 6148902 A, 1994. 05. 27, 第 0012-0017

(22) 申请日 2008. 09. 26

段 .

JP 11078280 A, 1999. 03. 23, 第 0008 段 .

(30) 优先权数据

248930/2007 2007. 09. 26 JP

218650/2008 2008. 08. 27 JP

审查员 樊耀峰

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 配岛章光

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 陈建全

(51) Int. Cl.

B41N 3/08 (2006. 01)

B41M 1/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2007021806 A, 2007. 02. 01, 第 0028 段 .

US 4711670 A, 1987. 12. 08, 第 4 栏第 1 段 .

权利要求书 1 页 说明书 24 页

(54) 发明名称

平版印刷用润版液组合物和热固定轮转式胶版印刷方法

(57) 摘要

本发明涉及平版印刷用润版液组合物和热固定轮转式胶版印刷方法。本发明的目的是提供一种改良橡皮布堆墨的方法,特别是从润版液组合物的观点出发改良橡皮布堆墨的方法。该目的是通过下述技术手段实现的:一种平版印刷用润版液组合物,其特征在于,含有至少 1 种二醇类非环状烃化合物,该化合物具有 2 个 OH 基,所述 2 个 OH 基间的最短的碳原子数为 2~6,且总碳原子数为 9。

1. 一种平版印刷用润版液组合物,其特征在于,含有至少 1 种二醇类非环状烃化合物,该化合物具有 2 个 OH 基,所述 2 个 OH 基间的最短碳原子数为 2 ~ 6,且总碳原子数为 9 ;所述二醇类非环状烃化合物为 2,4- 二乙基 -1,5- 戊二醇和 / 或 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇。

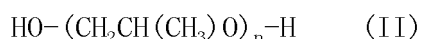
2. 根据权利要求 1 所述的平版印刷用润版液组合物,其中,所述二醇类非环状烃化合物包括 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇。

3. 根据权利要求 2 所述的平版印刷用润版液组合物,其中,所述二醇类非环状烃化合物包括 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇和 2,4- 二乙基 -1,5- 戊二醇,且在所述二醇类非环状烃化合物的总质量中,2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇占 1 质量%以上。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的平版印刷用润版液组合物,其进一步含有至少 1 种下述通式 (I) 所示的化合物和至少 1 种下述通式 (II) 所示的化合物:



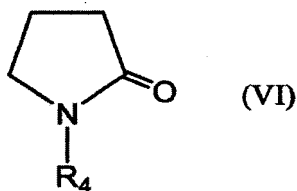
式中, R^1 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、 R^2 表示氢原子或甲基, m 表示 1 ~ 3 的整数;



式中, n 表示 1 ~ 5 的整数。

5. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的平版印刷用润版液组合物,其进一步含有选自在乙二胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物和在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物中的至少 1 种化合物。

6. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的平版印刷用润版液组合物,其进一步含有下述通式 (VI) 所示的吡咯烷酮衍生物



式中, R_4 表示碳原子数为 2 ~ 12 的烷基。

7. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的平版印刷用润版液组合物,其进一步含有选自炔二醇类、炔醇类以及它们的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物中的至少 1 种化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的平版印刷用润版液组合物,其含有选自 3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇、2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇、和 2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇的加成有 4 ~ 10 个氧化乙烯的化合物中的至少 1 种化合物。

9. 一种热固定轮转式胶版印刷方法,其使用热固定型的轮转式胶版用油墨和权利要求 1 ~ 8 任一项所述的润版液组合物。

平版印刷用润版液组合物和热固定轮转式胶版印刷方法

技术领域

[0001] 本发明涉及平版印刷用润版液组合物,更具体地涉及优选用于胶版印刷法、特别是热固定轮转式胶版(heat-set offset rotary)印刷方法的平版印刷用润版液组合物。

背景技术

[0002] 平版印刷是巧妙地利用水和油本质上不相混的性质的印刷方式,印刷版面由接受水、排斥油性油墨的区域和排斥水、接受油性油墨的区域构成,前者为非图像区域,后者为图像区域。通过润版液将非图像区域湿润,扩大图像区域与非图像区域的界面化学差别,增大非图像区域的油墨排斥性和图像区域的油墨接收性。

[0003] 平版印刷机通常为胶版印刷方式,向版上提供油墨和润版液,通过油墨附着于图像部、润版液附着于非图像部而形成图像,通过该版上的图像转移至橡皮布、进而从橡皮布转移至纸上来进行印刷。此时,当进行长时间的连续印刷时,会发生油墨成分和纸成分逐渐堆积于橡皮布上的非图像部分的所谓“橡皮布堆墨”的问题。特别是平版胶版轮转(轮转式胶版)印刷虽然具有能够长时间连续运转、生产率高的特征,但具有易于发生该橡皮布堆墨的大问题。

[0004] 橡皮布堆墨特别是以图像部的油墨被挤出至旋转的后侧(叼口尾侧)的方式而易于堆积,该堆积物阻碍油墨从橡皮布向纸的转移,成为油墨吸附不良的原因。为了除去该堆积物,必须停止印刷以清扫橡皮布,从而损纸的增大、生产率的降低非常严重,因此期待改良。

[0005] 作为改良橡皮布堆墨的技术,例如提出了含有1~5质量%的酸值小于1.0的羊毛脂的平版胶版轮转印刷油墨组合物(参照专利文献1),另外还提出了一种胶版印刷用颜料涂布纸,其特征在于是由涂布规定了特定粘接剂与颜料比例的涂布液组合物而制成的(参照专利文献2)。

[0006] 但是,必须使用特定油墨或用纸的制约无法满足欲印刷多种多样的油墨或用纸的要求,因此橡皮布堆墨的改良至今仍然成为大问题。

[0007] 一直以来,作为一般已知的润版液,有添加了重铬酸的碱金属盐或铵盐、磷酸或其盐如铵盐、阿拉伯胶、羧甲基纤维素(CMC)等胶体物质等的水溶液。但是,仅含有这些化合物的润版液具有难以均匀地润湿版的非图像部的缺点,因此存在印刷物时常被污染、为了调节润版液的供给量而需要相当的熟练等问题。

[0008] 为了改良该缺点,提出了使用加有约20~25%异丙醇的水溶液作为润版液的Dahlgren方式。通过该方式,对非图像部的润湿变得良好,用较少的润版液量即可完成,且易于调整印刷油墨和水的供给量的平衡,润版液在印刷油墨中的乳化量减少,并且印刷油墨向橡皮布的转移性变得良好等,具有在操作性方面和得到的印刷物的精度方面的数个优点。但是,由于该异丙醇易于蒸发,因此需要用于恒定地保持润版液的异丙醇浓度的特殊装置,在价格方面变得昂贵。另外,在异丙醇具有特有的不愉快气味的同时,在毒性方面也存在,因此在操作环境上不优选。另外,即使将添加有该异丙醇的润版液适用于使用通常

给水辊的胶版印刷,由于异丙醇在辊上和版面上蒸发,因此有无法发挥其效果等问题。

[0009] 作为不含异丙醇的润版液,例如提出了含有特定丙二醇类化合物的润版液(参照专利文献 3)、含有在乙二胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物的润版液(参照专利文献 4 和 5)、以及含有在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物的润版液(参照专利文献 6)。但是,这些润版液都依然易于发生橡皮布堆墨,因此期待改善。

[0010] 另一方面,提出了利用含有作为水溶性有机聚合物的能够溶解于弱酸性水性介质的天然胶原/弹性蛋白的润版液来改善对印刷滚筒(printingsylinder)的润湿性的技术(参照专利文献 7)。进而在其中公开了通过含有长链($n \geq 6$)状非聚合醇和/或在(1,2)-或(1,3)-位置上具有羟基的烷二醇,使得润湿性进一步被改善。但是,未重视有关橡皮布堆墨的改良问题。

[0011] 专利文献 1:日本特开 2006-328299 号公报

[0012] 专利文献 2:日本特开 2006-322114 号公报

[0013] 专利文献 3:日本特开 2001-138655 号公报

[0014] 专利文献 4:日本特开 2007-50665 号公报

[0015] 专利文献 5:日本特开 2007-168124 号公报

[0016] 专利文献 6:日本特开 2007-55182 号公报

[0017] 专利文献 7:日本特开昭 61-189997 号公报

发明内容

[0018] 本发明的目的在于提供一种改良橡皮布堆墨的方法,特别是从润版液组合物的观点出发来改良橡皮布堆墨的方法。

[0019] 本发明人为了达成上述课题进行了深入研究,结果发现如果将特定的二醇类化合物添加到润版液中,则显著地改良了橡皮布堆墨。

[0020] 因此,本发明提供一种平版印刷用润版液组合物,其特征在于,含有至少 1 种二醇类非环状烃化合物,该化合物具有 2 个 OH 基,所述 2 个 OH 基间的最短碳原子数为 2~6,且总碳原子数为 9。

[0021] 本发明的一个实施方式是提供一种平版印刷用润版液组合物,其中,该二醇类化合物为 2,4-二乙基-1,5-戊二醇和/或 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。

[0022] 本发明的一个实施方式是提供一种平版印刷用润版液组合物,其含有作为二醇类化合物的 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇。

[0023] 本发明的其它实施方式是提供一种平版印刷用润版液组合物,其含有 2 种以上的该二醇类化合物,且在该二醇类化合物的总质量中,2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇占 1 质量%以上。作为含有 2 种以上该二醇类化合物的上述平版印刷用润版液组合物的例子,有含有 2,4-二乙基-1,5-戊二醇的方式。

[0024] 作为本发明的平版印刷用润版液组合物的其它实施方式,有:根据上述平版印刷用润版液组合物,其进一步含有至少 1 种下述通式(I)所示的化合物和至少 1 种下述通式(II)所示的化合物。

[0025]
$$R^1-O-(CH_2CHR^2O)_m-H \quad (I)$$

[0026] (式中, R^1 表示碳原子数为 1~4 的烷基、 R^2 表示氢原子或甲基,m 表示 1~3 的

整数。)

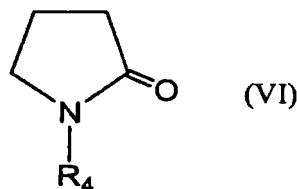


[0028] (式中, n 表示 1 ~ 5 的整数。)

[0029] 作为本发明的平版印刷用润版液组合物的其它实施方式,有:根据上述平版印刷用润版液组合物,其进一步含有选自在乙二胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物和在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物中的至少 1 种化合物。

[0030] 作为本发明的平版印刷用润版液组合物的其它实施方式,有进一步含有下述通式 (VI) 所示的吡咯烷酮衍生物的平版印刷用润版液组合物。

[0031]



[0032] (式中, R₄ 表示碳原子数为 2 ~ 12 的烷基。)

[0033] 作为本发明的平版印刷用润版液组合物的其它实施方式,有含有选自炔二醇类、炔醇类以及它们的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物中的至少 1 种化合物的平版印刷用润版液组合物。作为进一步具体的方式,有含有选自 3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇、2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇、以及 2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇的加成有 4 ~ 10 个氧化乙烯的化合物中的至少 1 种化合物的平版印刷用润版液组合物。

[0034] 本发明的平版印刷用润版液组合物可以优选用于热固定轮转式胶版印刷方式,因此本发明还适用于使用热固定型的轮转式胶版用油墨和上述润版液组合物的热固定轮转式胶版印刷方法。

[0035] 通过本发明的润版液组合物,抑制了橡皮布堆墨的发生,且即使长时间连续地印刷也可稳定地获得良好的印刷品质。进而,通过本发明的润版液组合物,由于不使用以往在润版液中所用的如异丙醇那样的挥发性有机溶剂,因此可以简便地进行润版液供给量的调节等,另外,除了操作环境上优选以外,也未见给水辊污染等恶化,从而可以获得良好的印刷性能。

具体实施方式

[0036] 以下详细地说明本发明。

[0037] 本发明中使用的二醇类非环状烃化合物是具有 2 个 OH 基、该 2 个 OH 基间最短的碳原子数为 2 ~ 6, 且总碳原子数为 9 的二醇类化合物。这里,通过总碳原子数为 9 而使溶解性良好、从而达成本发明的目标效果。

[0038] 即使是总碳原子数为 9 的二醇化合物、为如 1,9- 壬二醇那样的 2 个 OH 基间最短的碳原子数超过 6 的化合物时,也未见本发明的效果,仅为具有非常狭窄范围的亲疏水性平衡和分子结构的化合物时,才可以特异性地观察到本发明的效果。

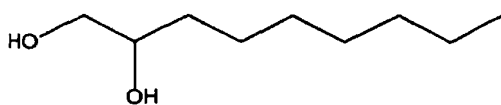
[0039] 在本发明中使用的二醇类化合物中,该 2 个 OH 基间最短的碳原子数的优选范围为 3 ~ 5。

[0040] 以下示出本发明中使用的二醇类化合物的具体例子 (1) ~ (15), 但并不限于这

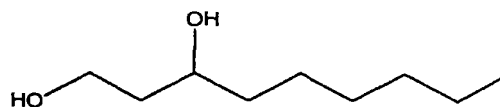
些。

[0041]

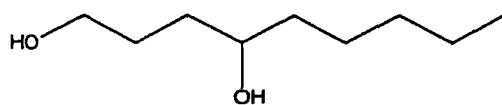
(1)



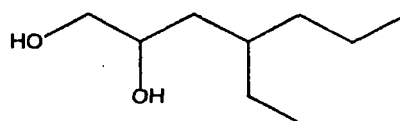
(2)



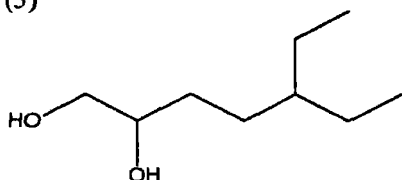
(3)



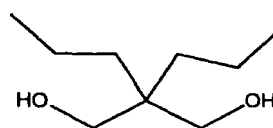
(4)



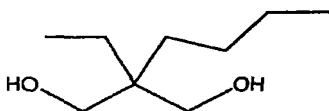
(5)



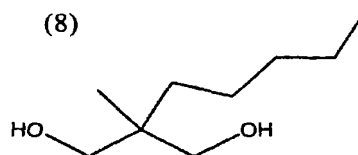
(6)



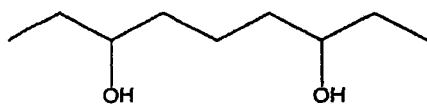
(7)



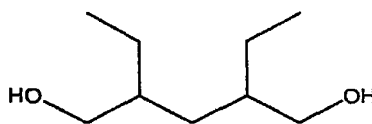
(8)



(9)

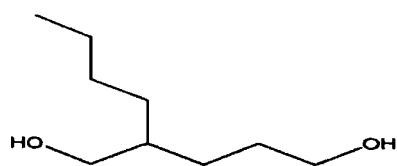


(10)

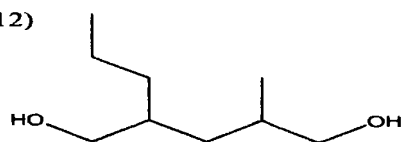


[0042]

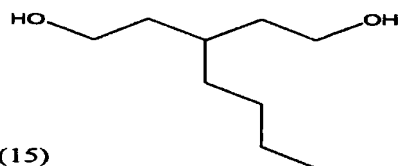
(11)



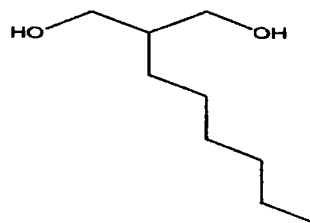
(12)



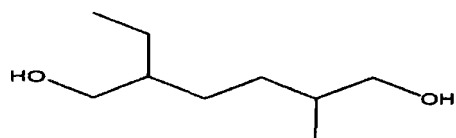
(13)



(14)



(15)



[0043] 本发明中使用的二醇类化合物的上述具体例子中,基于橡皮布堆墨的减少效果,

优选 (7) 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇和 (10) 2,4- 二乙基 -1,5- 戊二醇。

[0044] 本发明的润版液组合物中,可以含有单独的 1 种或 2 种以上该二醇类化合物。作为本发明的润版液组合物的例子,有含有 2 种以上该二醇类化合物、且在该二醇类化合物的总质量中,2- 丁基 -2 乙基 -1,3- 丙二醇占 1 质量%以上的润版液组合物。该例子中,2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇优选占该二醇类化合物总质量的 3 质量%以上、更优选占 10 质量%以上。含有 2 种以上该二醇类化合物的润版液组合物中,作为与 2- 丁基 -2- 乙基 -1,3- 丙二醇并用的二醇类化合物,特别可列举出 2,4- 二乙基 -1,5- 戊二醇。

[0045] 本发明中二醇类化合物的添加量相对于使用时的润版液组合物的总量适合为 0.001 ~ 2.0 质量%,在该范围时,能够在充分地获得本发明效果的同时,不会发生溶解不良或者给水辊污染等,因此是合适的。该添加量优选为 0.05 ~ 1.0 质量%、更优选为 0.1 ~ 0.7 质量%、进一步优选为 0.2 ~ 0.5 质量%。

[0046] 润版液组合物从输送成本、保管空间、包括包装材料的制造成本等观点出发,优选在通常使用时适当稀释浓缩液后使用。稀释率优选为 10 ~ 200 倍、更优选为 20 ~ 150 倍、特别优选为 30 ~ 100 倍,按照稀释后达到上述使用时的润版液组合物的浓度的方式设定浓缩液中的浓度。浓缩率越高,则从成本观点出发越优选;但过高时,则会在浓缩液中的析出、液体分离等问题,因此不优选。

[0047] 作为制备浓缩液时的可溶化剂,优选使用至少 1 种下述通式 (I) 的化合物和至少 1 种下述通式 (II) 的化合物,通过这些化合物,本发明的效果协同地提高。

[0048] 通式 (I) 的化合物



[0050] (式中, R^1 表示碳原子数为 1 ~ 4 的烷基、 R^2 表示氢原子或甲基, m 表示 1 ~ 3 的整数。)

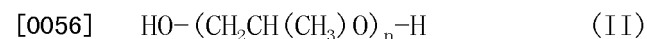
[0051] 通式 (I) 的化合物中,具体而言,式中 R^1 表示碳原子数为 1 ~ 4 的直链或支链烷基,具体地为甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基,从提高二醇类化合物的溶解性且抑制橡皮布堆墨的观点出发,特别优选正丁基或叔丁基。另外, R^2 表示氢原子或甲基,更优选为甲基, m 表示 1 ~ 3 的整数,特别优选为 1。

[0052] 通式 (I) 化合物的具体例子为乙二醇单叔丁基醚、乙二醇单正丁基醚、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单甲基醚、三丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙基醚、二丙二醇单乙基醚、三丙二醇单乙基醚、四丙二醇单乙基醚、丙二醇单丙基醚、二丙二醇单丙基醚、三丙二醇单丙基醚、丙二醇单异丙基醚、二丙二醇单异丙基醚、三丙二醇单异丙基醚、丙二醇单正丁基醚、二丙二醇单正丁基醚、三丙二醇单正丁基醚、丙二醇单叔丁基醚、二丙二醇单叔丁基醚和三丙二醇单叔丁基醚等。

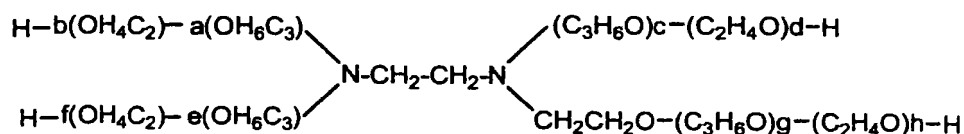
[0053] 这些化合物可以使用单独的 1 种,或者 2 种以上并用。

[0054] 其中,可以优选使用丙二醇或乙二醇的正丁基或叔丁基醚。通式 (I) 所示化合物的添加量相对于使用时的润版液组合物的总质量优选为 0.05 ~ 5.0 质量%,如果在该范围,则在抑制橡皮布堆墨的效果充分的同时,也不会发生着墨辊脱墨不良或印刷版的耐刷不良等问题,因此优选。该添加量更优选为 0.1 ~ 3.0 质量%。

[0055] 通式 (II) 的化合物



(IV)



[0074] (式中, a、b、c、d、e、f、g 和 h 分别表示 0 ~ 50 的整数, 其中 a、c、e 和 g 中的至少一个为 1 以上, 且 b、d、f 和 h 中的至少一个为 1 以上。)

[0075] 上述式 (IV) 所示的化合物的重均分子量适合为 500 ~ 20000 的范围、优选重均分子量为 500 ~ 5000、进一步优选为 800 ~ 1500。a ~ h 为使化合物整体的分子量达到 500 ~ 20000 的值, 优选为 1 ~ 10、特别优选为 2 ~ 4。

[0076] 这种化合物即使在印刷机停止时残留在版上的水滴由于放置而水分蒸发、浓缩后残留时, 也不会对图像区域造成损伤。上述化合物还可以不与具有挥发性的有机溶剂并用、来代替异丙醇, 但有使橡皮布堆墨或给水辊污染恶化的倾向。通过与本发明使用的二醇类化合物并用, 可以在不使橡皮布堆墨或给水辊污染恶化的情况下代替异丙醇。

[0077] 该化合物中环氧乙烷和环氧丙烷的加成摩尔数比例从获得充分印刷性的观点出发, 优选为 5 : 95 ~ 50 : 50 的范围、更优选为 20 : 80 ~ 35 : 65 的范围。

[0078] [在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物]

[0079] 本发明中使用的在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物的重均分子量适合为 500 ~ 3000 的范围, 优选为 800 ~ 2000、最优选的重均分子量为 1000 左右。具有这种分子量的上述化合物即使在印刷机停止时残留在版上的水滴由于放置而水分蒸发、浓缩后残留时, 也不会对图像区域造成损伤。上述化合物还可以不与具有挥发性的有机溶剂并用来代替异丙醇。

[0080] 该化合物中环氧乙烷和环氧丙烷的加成摩尔数比例从获得充分印刷性的观点出发, 优选为 5 : 95 ~ 50 : 50 的范围、更优选为 20 : 80 ~ 35 : 65 的范围。

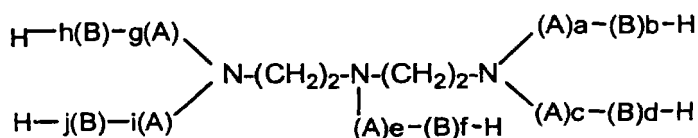
[0081] 作为环氧乙烷和环氧丙烷的键合结构, 有先加成环氧乙烷然后加成环氧丙烷的嵌段结构、先加成环氧丙烷然后加成环氧乙烷的嵌段结构、以及同时加成环氧乙烷和环氧丙烷的无规结构, 但任何结构均可获得基本同样的效果。

[0082] 本发明中使用的在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物可以通过常规方法制造。例如可以在催化剂的存在下使环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与二乙三胺反应而进行制造。另外, 具体而言, 可以将二乙三胺与乙腈一起在冰水浴中冷却, 同时向其中滴加环氧丙烷使其反应, 之后进一步滴加环氧乙烷使其反应, 过滤该混合物以得到析出物, 并从中获得二乙三胺的环氧丙烷 / 环氧乙烷加成物。

[0083] 本发明中使用的在二乙三胺上加成有环氧乙烷和环氧丙烷的化合物具体地用下述式 (V) 表示。

[0084]

(V)



[0085] (式中, A 和 B 各自独立地表示 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, A 和 B 为互不相同的基团, $a \sim j$ 各自表示 1 以上的整数。各共聚链可以为嵌段结构,也可以为无规结构。)

[0086] 式中, $a \sim j$ 适合为使化合物整体的分子量达到 500 ~ 3000 的值,优选为 1 ~ 6、特别优选为 2 ~ 3。

[0087] 另外,该化合物的分子量或环氧乙烷和环氧丙烷的比例例如可以由羟基值和胺值的测定、NMR 测定等来决定。

[0088] 通过在使用时的润版液组合中含有 0.01 ~ 1 质量%、优选 0.05 ~ 0.5 质量% 的上述化合物,即使代替异丙醇也可以发挥良好的印刷适应性。另外,使用该润版液后,即使在印刷机停止时残留在版上的水滴由于放置而成为水分蒸发、浓缩的状态,也不会侵犯到版的图像区域。但是,上述化合物有使橡皮布堆墨或给水辊污染恶化的倾向,通过与本发明中使用的二醇类化合物并用,可以在不使橡皮布堆墨和给水辊污染恶化的情况下代替异丙醇。

[0089] 作为本发明的润版液组合物的其它成分,可以包含以下物质。

[0090] (a) 提高润湿性的助剂

[0091] (b) 水溶性高分子化合物

[0092] (c) pH 调节剂

[0093] (d) 螯合剂

[0094] (e) 臭味掩蔽剂

[0095] (f) 其它 ((i) 防腐剂、(ii) 着色剂、(iii) 防锈剂、(iv) 消泡剂等)

[0096] 作为 (a) 提高润湿性的助剂,可以使用表面活性剂或其它溶剂。表面活性剂中,例如作为阴离子型表面活性剂,可列举出脂肪酸盐类、松香酸盐类、羟基链烷磺酸盐类、链烷磺酸盐类、二烷基硫代琥珀酸盐类、直链烷基苯磺酸盐类、支链烷基苯磺酸盐类、烷基萘磺酸盐类、烷基苯氧基聚氧乙烯烷基磺酸盐类、聚氧乙烯烷基亚磺酰基醚盐类、N- 甲基 -N- 油基牛磺酸钠盐类、N- 烷基硫代琥珀酸单酰胺二钠盐类、石油磺酸盐类、硫酸化蓖麻油、硫酸化牛油、脂肪酸烷基酯的硫酸酯盐类、烷基硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚硫酸酯盐类、脂肪酸单甘油硫酸酯盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚硫酸酯盐类、聚氧乙烯苯乙基苯基醚硫酸酯盐类、烷基磷酸酯盐类、聚氧乙烯烷基醚磷酸酯盐类、聚氧乙烯烷基苯基醚磷酸酯盐类、苯乙烯 - 马来酸酐共聚物的部分皂化物类、烯烃 - 马来酸酐共聚物的部分皂化物类、萘磺酸盐甲醛缩合物类等。其中,特别优选使用二烷基硫代琥珀酸盐类、烷基硫酸酯盐类和烷基萘磺酸盐类。

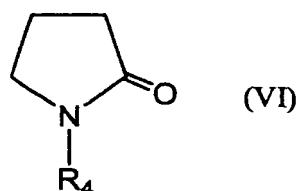
[0097] 作为非离子型表面活性剂,可列举出聚氧乙烯烷基醚类、聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯聚苯乙基苯基醚类、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚类、甘油脂肪酸部分酯类、脱水山梨糖醇脂肪酸部分酯类、季戊四醇脂肪酸部分酯类、丙二醇单脂肪酸酯类、蔗糖脂肪酸部分酯类、聚氧乙烯脱水山梨糖醇脂肪酸部分酯类、聚氧乙烯山梨糖醇脂肪酸部分酯类、聚乙二醇脂肪酸酯类、聚甘油脂肪酸部分酯类、聚氧乙烯化蓖麻油类、聚氧乙烯甘油脂肪酸部分酯类、脂肪酸乙二醇酰胺类、N, N- 双 -2- 羟基烷基胺类、聚氧乙烯烷基胺类、三乙醇胺脂肪酸酯类、三烷基胺氧化物类等。另外,还可以使用氟类表面活性剂、硅类表面活性剂。其中,优选使用聚氧乙烯烷基苯基醚类、聚氧乙烯 - 聚氧丙烯嵌段聚合物类等。进而还可列举出硅衍生物或氟衍生物等表面活性剂。使用表面活性剂时,其含量考虑到发泡的问题时,在使用

时的润版液组合物中为 1.0 质量%以下、优选为 0.001 ~ 0.5 质量%。另外,还可以 2 种以上并用。

[0098] 另外,作为其它助剂或湿润溶剂,可以使用 3- 甲氧基 -3- 甲基丁醇、3- 甲氧基丁醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁二醇、己二醇、甘油、二甘油、聚甘油、三羟甲基丙烷等。这些溶剂可以单独使用也可以 2 种以上并用。一般这些溶剂以使用时的润版液组合物的总质量为基准适合在 0.1 ~ 3 质量%的范围内使用、优选为 0.3 ~ 2 质量%。

[0099] 其它助剂可以使用下述通式 (VI) 所示的吡咯烷酮衍生物。

[0100]



[0101] (式中, R₄ 表示碳原子数为 2 ~ 12 的烷基。)

[0102] 作为上述吡咯烷酮衍生物的具体例子,可列举出乙基吡咯烷酮、丁基吡咯烷酮、戊基吡咯烷酮、己基吡咯烷酮、辛基吡咯烷酮、月桂基吡咯烷酮等。这些化合物可以使用 1 种或者 2 种以上。这些化合物中, R₄ 优选为碳原子数为 6 以上的烷基,特别优选辛基吡咯烷酮。上述通式 (VI) 所示化合物以使用时的润版液组合物的总质量为基准优选以 0.0001 ~ 1.0 质量%使用、更优选为 0.001 ~ 0.1 质量%。

[0103] 本发明的润版液组合物中还可以含有选自炔二醇类、炔醇类以及它们的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物中的至少 1 种化合物。作为这些具体的化合物,可列举出 3,5- 二甲基 -1- 己炔 -3- 醇、2,5- 二甲基 -3- 己炔 -2,5- 二醇、2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇、3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇、2- 丁炔 -1,4- 二醇、3- 甲基 -1- 丁炔 -3- 醇以及它们的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物等。其中,可优选地列举出 3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇、2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇和 2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇的加成有 4 ~ 10 个氧化乙烯的化合物。这些化合物的添加量以使用时的润版液组合物的总质量为基准适合为 0.0001 ~ 1.0 质量%、优选为 0.001 ~ 0.1 质量%。

[0104] 为了调节动态表面张力、可溶化或将印刷油墨的混入率(乳化率)控制在适当范围内等,本发明的润版液组合物中可以根据需要添加下述的化合物:2- 乙基 -1,3- 己二醇、2- 乙基 -1,3- 己二醇的氧化乙烯和 / 或氧化丙烯加成物、三羟甲基丙烷的氧化丙烯加成物、甘油的氧化丙烯加成物、山梨糖醇的氧化丙烯加成物、四氢糠醇等。

[0105] 其中,作为动态表面张力补助剂,优选的是 2- 乙基 -1,3- 己二醇,另外作为可溶化剂,优选四氢糠醇。作为油墨乳化控制剂,可以适当地使用 2- 乙基 -1,3- 己二醇的氧化乙烯加成物、三羟甲基丙烷的氧化丙烯加成物等。这些化合物可以使用 1 种或 2 种以上。这些化合物以使用时的润版液组合物的总质量为基准优选以 0.01 ~ 7 质量%使用、更优选为 0.05 ~ 5 质量%。

[0106] 作为本发明的润版液组合物中使用的 (b) 水溶性高分子化合物,例如可列举出阿拉伯胶、淀粉衍生物(例如糊精、酶分解糊精、羟丙基化酶分解糊精、羧甲基化淀粉、磷酸淀粉、辛烯基琥珀化淀粉)、藻酸盐、纤维素衍生物(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、羟丙基甲基纤维素、羟乙基纤维素)等天然物及其改性体、聚乙二

醇及其共聚物、聚乙烯醇及其衍生物、聚乙烯吡咯烷酮、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、乙酸乙烯酯 / 马来酸酐共聚物、聚苯乙烯磺酸及其共聚物的合成物。水溶性高分子化合物的含量相对于使用时的润版液组合物优选为 0.0001 ~ 0.1 质量%、更优选为 0.0005 ~ 0.05 质量%。

[0107] 本发明中,上述水溶性高分子化合物中特别优选使用聚乙烯吡咯烷酮、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素。

[0108] 润版液组合物中所含的聚乙烯吡咯烷酮是指乙烯基吡咯烷酮的均聚物。聚乙烯吡咯烷酮分子量适合为 200 ~ 3000000、优选为 300 ~ 500000、更优选为 300 ~ 100000、特别优选为 300 ~ 30000。

[0109] 这些聚乙烯吡咯烷酮可以使用单独的 1 种,也可以组合使用 2 种以上分子量不同的聚乙烯吡咯烷酮。另外,还可以与低分子量的聚乙烯吡咯烷酮、例如聚合度为 3 ~ 5 的乙烯基吡咯烷酮寡聚物组合。

[0110] 这种聚乙烯吡咯烷酮可以使用市售品。例如可以使用 ISP 公司制的 K-15、K-30、K-60、K-90、K-120 等各种级别。

[0111] 使用时的润版液组合物中的聚乙烯吡咯烷酮的含量适合为 0.001 ~ 0.3 质量%、优选为 0.005 ~ 0.2 质量%。

[0112] 本发明的润版液组合物中还优选含有选自糖类的至少 1 种。作为所使用的糖类,可以从单糖类、二糖类和寡糖类等中选择,通过加氢而获得的糖醇也包括在内。作为具体例子,可列举出 D- 赤藓糖、D- 苏糖、D- 阿拉伯糖、D- 核糖、D- 木糖、D- 赤藓 - 戊酮糖、D- 阿洛酮糖、D- 半乳糖、D- 葡萄糖、D- 甘露糖、D- 塔罗糖、 β -D- 果糖、 α -L- 山梨糖、6- 脱氧-D- 葡萄糖、D- 甘油-D- 半乳糖、 α -D- 阿洛酮 - 庚酮糖 (allulo-heptulose)、 β -D- 阿卓-3- 庚酮糖 (altro-heptulose)、蔗糖、乳糖、D- 麦芽糖、异麦芽糖、菊粉二糖 (inulobiose)、hyalbiouronic acid、鼠李糖、D, L- 阿拉伯醇、核糖醇、木糖醇、D, L- 山梨醇、D, L- 甘露醇、D, L- 艾杜醇糖 (idit)、D, L- 塔罗糖醇、卫矛醇、异卫矛醇 (allodulcite)、麦芽糖醇、还原淀粉糖浆等。这些糖类可以使用单独的 1 种或者 2 种以上并用。

[0113] 使用时的润版液组合物中,选自糖类的至少 1 种的含量适合为 0.01 ~ 1 质量%、优选为 0.1 ~ 0.8 质量%。

[0114] 作为本发明的润版液组合物中使用的 (c) pH 调节剂,可以使用水溶性的有机酸和 / 或无机酸或它们的盐,这些化合物对于调整润版液的 pH 或者缓冲 pH、平板印刷版支撑体的适度刻蚀或防腐蚀具有效果。作为优选的有机酸,例如可列举出柠檬酸、抗坏血酸、苹果酸、酒石酸、乳酸、乙酸、葡萄糖酸、乙醛酸、羟基乙酸、草酸、丙二酸、乙酰丙酸、对氨基苯磺酸、对甲苯磺酸、植酸、有机膦酸等。作为无机酸,例如可列举出磷酸、硝酸、硫酸、多磷酸。还可以适合使用这些有机酸和 / 或无机酸的碱金属盐、碱土类金属盐或铵盐、有机胺盐,这些有机酸、无机酸和 / 或它们的盐可以单独使用或者作为 2 种以上的混合物使用。这些 pH 调节剂在本发明润版液组合物中的添加量优选在 0.001 ~ 0.3 质量%的范围,更优选在润版液组合物的 pH 值为 3 ~ 7 范围的酸性区域内使用,还可以在含有碱金属氢氧化物、磷酸、碱金属盐、碳酸碱金属盐、硅酸盐等的 pH 为 7 ~ 11 的碱性区域内使用。

[0115] 本发明的润版液组合物中还可以进一步添加 (d) 螯合化剂。润版液组合物通过在使用时通常加入自来水、井水等将浓缩液稀释来调制,此时,进行稀释的自来水或井水中所

含的钙离子等有时对印刷具有不良影响、可能成为易于污染印刷物的原因。此时,通过添加螯合化剂可以消除上述缺点。作为优选的螯合化剂,例如可列举出如乙二胺四乙酸、其钾盐、其钠盐;二乙三胺五乙酸、其钾盐、钠盐;三乙四胺六乙酸、其钾盐、其钠盐;羟乙基乙二胺三乙酸、其钾盐、其钠盐;氮川三乙酸、其钠盐;1-羟基乙烷-1,1-二膦酸、其钾盐、其钠盐;氨基三(亚甲基膦酸)、其钾盐、其钠盐等的有机膦酸类或者膦酰基烷烃三羧酸类。代替上述螯合化剂的钠盐或钾盐,有机胺的盐也有效。这些螯合化剂选择稳定地存在于使用时的润版液组合物中、且不会阻碍印刷性的物质。使用时的润版液组合物中的螯合化合物的含量适合为 0.001 ~ 0.5 质量%、优选为 0.002 ~ 0.25 质量%。

[0116] 作为 (e) 臭味掩蔽剂,包括已知以往作为香料使用的酯。例如有下述通式 (VII) 所示的物质。



[0118] 通式 (VII) 的化合物中,式中 R^2 为碳原子数为 1 ~ 15 的烷基、链烯基或芳烷基或者苯基。为烷基或链烯基时,其碳原子数优选为 4 ~ 8。 R^2 表示烷基、链烯基或芳烷基时,它们可以为直链还可以为支链。链烯基特别适合具有 1 个双键的基团。作为芳烷基,可列举出苄基或苯乙基。另外, R^2 所示的烷基、链烯基或芳烷基或者苯基中的 1 个以上的氢原子还可以被羟基或乙酰基取代。 R^3 为碳原子数为 3 ~ 10 的烷基、芳烷基或苯基,它们可以为直链也可以为支链。为烷基时,其碳原子数优选为 3 个 ~ 9 个。作为芳烷基,可列举出苄基或苯乙基。

[0119] 作为能够使用的 (e) 臭味掩蔽剂,具体地可列举出甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、异丁酸、2-乙基丁酸、戊酸、异戊酸、2-甲基戊酸、己酸、4-甲基戊酸、2-己酸、4-戊烯酸、庚酸、2-甲基庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、2-癸烯酸、月桂酸或肉豆蔻酸的酯。另外还有苯基乙酸苄酯、乙酰乙酸乙酯或乙酰乙酸 2-己酯等所谓的乙酰乙酸酯。作为其中优选的掩蔽剂,可列举出乙酸正戊酯、乙酸异戊酯、丁酸正丁酯、丁酸正戊酯和丁酸异戊酯,特别优选丁酸正丁酯、丁酸正戊酯和丁酸异戊酯。这些酸酯类在润版液组合物中的含量以使用时的润版液组合物的总质量为基准优选为 0.0001 ~ 10 质量%、更优选为 0.001 ~ 1 质量%。通过使用它们,可以进一步改善操作环境。另外,还可以与香草醛、乙基香草醛等并用。

[0120] 作为本发明的润版液组合物中使用的 (f) (i) 防腐剂,可列举出苯酚或其衍生物、甲醛、咪唑衍生物、去氢乙酸钠、4-异噻唑啉-3-酮衍生物、苯并三唑衍生物、脒或胍的衍生物、季铵盐类、吡啶、喹啉或胍衍生物、二噻或三唑的衍生物、噁唑或噁嗪的衍生物、溴代硝基醇类的溴代硝基丙醇、2,2-二溴-2-硝基乙醇、3-溴-3-硝基戊烷-2,4-二醇等。优选的添加量为对细菌、霉菌、酵母等稳定地发挥效力的量,虽因细菌、霉菌、酵母种类的不同而异,但相对于使用时的润版液组合物优选为 0.001 ~ 1.0 质量%的范围,另外,还优选并用对各种霉菌、细菌、酵母具有效力的 2 种以上的防腐剂。

[0121] 作为本发明中使用的 (f) (ii) 着色剂,可以优选地使用食品用色素等。例如黄色色素可列举出 C. I. No. 19140、15985,红色色素可列举出 C. I. No. 16185、45430、16255、45380、45100,紫色色素可列举出 C. I. No. 42640,蓝色色素可列举出 C. I. No. 42090、73015,绿色色素可列举出 C. I. No. 42095 等。作为本发明中能够使用的 (f) (iii) 防锈剂,例如可列举出苯并三唑、5-甲基苯并三唑、硫代水杨酸、苯并咪唑及其衍生物等。本发明中能够使用的 (f) (iv) 消泡剂优选聚硅氧烷消泡剂,其中可以使用乳化分散型和可溶化型等中的任

一种。

[0122] 本发明润版液组合物的成分的其余为水。润版液组合物通常在制成商业基础时一般经浓缩化以进行商品化。因此,可以使用水、优选脱氯水即纯水,来制成溶解有上述各种成分的水溶液即浓缩液。在使用这种浓缩液时,通常在使用时用自来水、井水等稀释至 10 ~ 200 倍左右以制成使用时的润版液组合物。

[0123] 本发明的润版液组合物可以用于各种平版印刷版,特别适合用于对以铝板为支撑体、其上具有感光层的感光性平版印刷版(预先赋予了感光性的印刷板、被称作 PS 版)进行图像曝光和显影而获得的平版印刷版。该 PS 版的优选例子包括如英国专利第 1350521 号说明书中记载的在铝板上设有由二偶氮树脂(对-二偶氮二苯基胺和多聚甲醛的缩合物的盐)和虫胶的混合物构成的感光层的 PS 版、如英国专利第 1460978 号和英国专利 1505739 号各说明书中记载的在铝板上设有由二偶氮树脂和具有以甲基丙烯酸羟乙酯单元或丙烯酸羟乙酯单元为主要重复单元的聚合物的混合物构成的感光层的 PS 版、如日本特开平 2-236552 号公报或日本特开平 4-274429 号中记载的在铝板上设有含有二甲基马来酰亚胺基的感光性聚合物类的负型 PS 版、及如日本特开昭 50-125806 号公报中记载的在铝板上设有由邻苯醌二叠氮感光物和酚醛清漆型酚醛树脂的混合物构成的感光层的正型 PS 版。另外,还可以使用经过烤版处理的正型 PS 版。

[0124] 形成上述感光层的组合物中还可以根据需要配合上述碱可溶性酚醛清漆型树脂以外的碱可溶性树脂。例如可列举出苯乙烯-丙烯酸共聚物、甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸共聚物、碱可溶性聚氨酯树脂、日本特公昭 52-28401 号公报中记载的碱可溶性乙烯类树脂、碱可溶性聚丁缩醛树脂等。还优选如美国专利第 4072528 号和美国专利 4072527 号各说明书中记载的在铝板上设有光聚合型光敏聚合物组合物的感光层的 PS 版,英国专利第 1235281 号和英国专利第 1495861 号各说明书中记载的在铝板上设有由叠氮和水溶性聚合物的混合物构成的感光层的 PS 版。

[0125] 而且,还可以优选用于通过可见光或红外线的激光进行直接曝光的 CTP 板中。具体例子可列举出光敏聚合物型数字板(digital plate)(例如富士胶片株式会社制 LP-NX)、热正型数字板(例如富士胶片株式会社制 LH-PI)、通过润版液和油墨而显影的印刷机上显影型板(例如富士胶片株式会社制 ET-S)以及热负型数字板(例如富士胶片株式会社制 LH-NI)等。

[0126] 实施例

[0127] 以下通过实施例更加具体地说明本发明。其中,%只要没有特别指定则表示质量%。

[0128] [实施例 1 ~ 8 和比较例 1 ~ 9]

[0129] 除了按照下述表 1 改变二醇类化合物以外,用等质量、完全同样的操作,按照以下配方调制各种润版液组合物。该配方中,单位为克、是最后加入水而调整至 100g 的情况下的添加量,与质量%意义相同。

[0130] 使用时的润版液组合物(使用液)的配方

[0131]	成分	添加量
[0132]	丙二醇单正丁基醚	0.5g
[0133]	丙二醇	0.5g

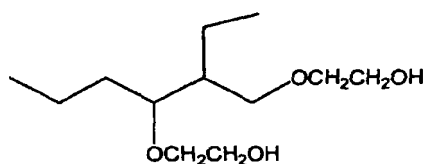
- [0134] 表 1 的二醇类化合物 0.3g
- [0135] 羧甲基纤维素 0.01g
- [0136] 硝酸铵 0.05g
- [0137] 柠檬酸 0.02g
- [0138] 2,2- 二溴 -2- 硝基乙醇 0.002g
- [0139] 2- 甲基 -5- 氯 -4- 异噻唑啉 -3- 酮 0.002g
- [0140] 苯并三唑 0.001g
- [0141] 加入水 达到 100g
- [0142] 对各润版液组合物,使用 KOMORI 株式会社制的 Lithron26 印刷机、用东洋油墨株式会社的油墨 Super LeoEcoo SOY 黑 L、王子制纸株式会社的微涂布纸 OK topcoat+、及富士胶片株式会社的版 PN-V,进行各 20000 张的印刷,然后进行以下的评价。
- [0143] (1) 橡皮布堆墨评价
- [0144] 在印刷结束后,取出橡皮布,用触针式表面粗糙度计测器 (SURFCORDER) 测定非图像部上堆积物的高度,评价相对于未添加二醇类化合物的润版液的相对值。该值越小,则表示堆墨的高度越低,越优选。
- [0145] (2) 网点面积的降低率
- [0146] 在 40% 网点面积率的图像部中,对开始时和 20000 张印刷结束时的印刷物,用 Gretag Macbeth 公司制的反射浓度计 D19C 测定网点面积率,求得印刷结束时相对于开始时的网点面积率的降低率。
- [0147] 降低率 = (开始时的网点面积率 - 印刷结束时的网点面积率) / 开始时的网点面积率 × 100
- [0148] 降低率越小则表示越可稳定地获得印刷性能,越优选。
- [0149] (3) 给水辊污染
- [0150] 印刷结束后,用目视观察给水辊的污染,如下分级。
- [0151] ○ 几乎没有污染
- [0152] △ 稍见污染
- [0153] × 明显可见污染
- [0154] 结果示于表 1。
- [0155] 表 1 (实施例中所用的二醇类化合物的符号表示上述具体例的符号。)
- [0156]

例	二醇类化合物	橡皮布堆墨	网点面积的降低率 (%)	给水辊污染	备注
实施例 1	(1)	74	17	△	
2	(2)	78	19	△	
3	(5)	69	15	△	
4	(6)	66	13	△	
5	(7)	52	7	○	
6	(10)	50	5	○	
7	(14)	65	14	△	
8	(15)	78	20	△	
比较例 1	未添加	100	30	△	
2	1,4- 丁二醇	100	30	△	

3	1,8- 辛二醇	100	28	△	
4	2- 乙基 -1,3- 己二醇	96	28	△	
5	1,9- 壬二醇	96	27	△	
6	1,10- 癸二醇	100	30	△	溶解不良
7	比较化合物 (1)	100	28	×	
8	比较化合物 (2)	98	28	×	
9	比较化合物 (3)	98	26	×	

[0157] 比较化合物 (1)

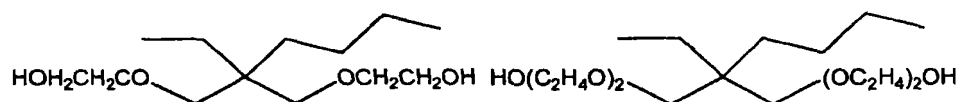
[0158]



[0159] 比较化合物 (2)

比较化合物 (3)

[0160]



[0161] 日本特开平 2-48996 号公报中记载的在二醇上加成有环氧乙烷的化合物。

[0162] 由表 1 的结果可知,如果根据本发明添加二醇类化合物,则显著地抑制了橡皮布堆墨,印刷后的网点面积率的降低也变小。另外,也不会使给水辊的污染恶化。本发明中使用的二醇类化合物中,特别优选 (7) 和 (10) 的化合物。

[0163] 实施例 5 和 6 中,在制备使用液的 50 ~ 200 倍浓缩液、用自来水进行稀释以制备使用液并使用,其结果是确认可以获得与上述同样的效果。

[0164] [实施例 9 ~ 18]

[0165] 除了将实施例 6 中的丙二醇单正丁基醚和丙二醇替换为以下表 2 的化合物以外,用完全同样的操作进行实验。实施例 18 中,使用异丙醇并将其添加量增加至其它例中所用化合物的量 (0.5%) 的 15 倍 (即 7.5%)。实施例 18 中,如果不如此增加异丙醇的添加量,则即使增加水量也有油墨附着在印刷物上的非图像部、从而有发生污染的倾向。结果示于表 2。

[0166] 表 2

[0167]

实施例	化合物 1	化合物 2	橡皮布堆墨	网点面积的 降低率 (%)	给水辊污染
6	丙二醇单正丁基醚	丙二醇	50	5	○
9	乙二醇单正丁基醚	丙二醇	56	8	○
10	乙二醇单叔丁基醚	丙二醇	55	7	○
11	乙二醇单异丙基醚	丙二醇	60	10	○
12	乙二醇单正己基醚	丙二醇	70	14	△
13	3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇	丙二醇	72	15	△
14	丙二醇单正丁基醚	二丙二醇	55	8	○
15	丙二醇单正丁基醚	三丙二醇	57	8	○
16	丙二醇单正丁基醚	二乙二醇	70	15	△
17	丙二醇单正丁基醚	未添加	72	16	△
18	异丙醇 (7.5g/100g)	未添加	65	13	△

[0168] 表 2 中,使用通式 (I) 化合物的是实施例 6、9 ~ 11、14 ~ 17,使用通式 (II) 的化合物的是实施例 6、9 ~ 15。由这些结果可知,二醇类化合物的添加效果在并用通式 (I) 的化合物和通式 (II) 的化合物时显著可见。

[0169] 另外可知,制作使用液的 50 倍浓缩液,从其溶解稳定性的观点出发,也优选使用通式 (I) 和 (II) 的化合物。

[0170] [实施例 19 ~ 25]

[0171] 除了将实施例 5 中的丙二醇单正丁基醚和丙二醇替换为以下表 3 的化合物以外,用完全同样的操作进行实验。结果示于表 3。

[0172] 表 3

[0173]

实施例	化合物 1	化合物 2	橡皮布堆墨	网点面积的 降低率 (%)	给水辊污染
5	丙二醇单正丁基醚	丙二醇	52	7	○
19	乙二醇单正丁基醚	丙二醇	50	6	○
20	乙二醇单叔丁基醚	丙二醇	48	5	○
21	3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇	丙二醇	60	10	△
22	未添加	丙二醇	64	11	△
23	乙二醇单叔丁基醚	二丙二醇	52	7	○
24	乙二醇单叔丁基醚	三丙二醇	55	8	○
25	乙二醇单叔丁基醚	二乙二醇	64	12	△

[0174] [实验例 1]

[0175] 仅改变在实施例 6 中二醇类化合物 (10) 的添加量,实施同样的印刷实验。结果可知添加量优选为 0.05% 以上、更优选为 0.1% 以上、特别优选为 0.2% 以上。另外,添加量超

过 1% 时, 可见给水辊污染有些许恶化的倾向。

[0176] [实验例 2]

[0177] 使实施例 6 中二醇类化合物 (10) 的添加量为 99%、97%、90% 和 50%, 将它们分别减少的质量分的 1%、3%、10% 和 50% 作为二醇类化合物 (7) 进行添加, 结果可见同样的效果。

[0178] [实验例 3]

[0179] 仅改变实施例 5 中二醇类化合物 (7) 的添加量, 实施同样的印刷实验。结果可知添加量优选为 0.05% 以上、更优选为 0.1% 以上、特别优选为 0.2% 以上。另外, 添加量超过 1% 时, 可见给水辊污染或在润版液中的溶解性有些许恶化的倾向。

[0180] [实施例 26 ~ 31]

[0181] 除了在实施例 13 中添加 0.01% 表 4 中记载的吡咯烷酮衍生物或炔衍生物以外, 用同样的操作进行实验。所得结果示于表 4。

[0182] 表 4

[0183]

实施例	吡咯烷酮衍生物 / 炔衍生物	橡皮布堆墨	网点面积的 降低率 (%)	给水辊污染
13	未添加	72	15	△
26	丁基吡咯烷酮	68	13	△
27	辛基吡咯烷酮	52	7	○
28	3,5-二甲基-1-己炔-3-醇	68	12	△
29	3,6-二甲基-4-辛炔-3,6-二醇	55	9	○
30	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇	58	10	○
31	2,4,7,9-四甲基-5-癸炔-4,7-二醇 加成有 4 个氧化乙烯的化合物	53	8	○

[0184] [实施例 32 ~ 37]

[0185] 除了实施例 22 中添加 0.01% 表 5 中记载的吡咯烷酮衍生物或炔衍生物以外,用同样的操作进行实验。所得结果示于表 5。

[0186] 表 5

[0187]

实施例	吡咯烷酮衍生物 / 炔衍生物	橡皮布堆墨	网点面积的 降低率 (%)	给水辊污染
22	未添加	64	11	△
32	丁基吡咯烷酮	61	10	△
33	辛基吡咯烷酮	50	6	○
34	3,5- 二甲基 -1- 己炔 -3- 醇	60	10	△
35	3,6- 二甲基 -4- 辛炔 -3,6- 二醇	52	7	○
36	2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇	56	9	○
37	2,4,7,9- 四甲基 -5- 癸炔 -4,7- 二醇加 成有 4 个氧化乙烯的化合物	52	7	○

[0188] [实施例 38 ~ 42]

[0189] 在以下的润版液组合物的配方中,如表 6 所示改变通式 (IV) 或 (V) 的化合物,以调制各种润版液组合物。

[0190] 使用时的润版液组合物(使用液)的配方

[0191]	成分	添加量
[0192]	通式 (IV) 或 (V) 的化合物	0.06g
[0193]	聚乙烯吡咯烷酮 K-15	0.01g
[0194]	羧甲基纤维素	0.05g
[0195]	二醇类化合物 (7)	0.40g
[0196]	D-山梨糖醇	0.40g
[0197]	硝酸铵	0.02g
[0198]	葡萄糖酸	0.02g
[0199]	2,2-二溴-2-硝基乙醇	0.002g
[0200]	2-甲基-5-氯-4-异噻唑啉-3-酮	0.002g
[0201]	加入水	达到 100g

[0202] 使用这些润版液组合物,与实施例 1 同样地进行实验。结果示于表 6 中。

[0203] 表 6

[0204]

实施例	通式 (IV) 或通式 (V) 的化合物	橡皮布堆墨	网点面积的降低率 (%)	给水辊污染
38	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 1$ 、 $b = d = f = h = 3$ 、分子量 977)	55	7	○
39	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 1$ 、 $b = d = f = h = 1$ 、分子量 513)	68	13	△
40	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 2$ 、 $b = d = f = h = 4$ 、分子量 1386)	57	9	○
41	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 5$ 、 $b = d = f = h = 15$ 、分子量 4470)	70	15	△
42	通式 (V) 的化合物 ($a = c = e = g = 1$ 、 $b = d = f = h = 3$ 、分子量 1195)	57	10	○

[0205] 另外,实施例 38 中,分别依次添加 0.3g 丙二醇单丁基醚和丙二醇时,结果是确认了优异的效果。

[0206] [实施例 43 ~ 47]

[0207] 除了将实施例 38 ~ 42 的二醇类化合物 (7) 改变为二醇类化合物 (10) 以外,用完全同样的操作进行实验。结果示于表 7。

[0208] 表 7

[0209]

实施例	通式 (IV) 或通式 (V) 的化合物	橡皮布堆墨	网点面积的降低率 (%)	给水辊污染
43	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 1$ 、 $b = d = f = h = 3$ 、分子量 977)	52	7	○
44	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 1$ 、 $b = d = f = h = 1$ 、分子量 513)	60	10	△
45	通式 (IV) 的化合物 ($a = c = e = g = 2$ 、 $b = d = f = h = 4$ 、分子量 1386)	50	6	○

46	通式 (IV) 的化合物 (a = c = e = g = 5、 b = d = f = h = 15、分子量 4470)	58	10	△
47	通式 (V) 的化合物 (a = c = e = g = 1、 b = d = f = h = 3、分子量 1195)	50	7	○

[0210] 由表 6 和表 7 所示结果可知,在不含挥发性溶剂成分的体系中、且含有通式 (IV) 或 (V) 所示化合物的润版液组合物中,根据本发明通过添加二醇化合物,不会使橡皮布堆墨和给水辊污染恶化,且可以进行稳定的印刷。在不含挥发性溶剂成分的体系中,用溶解性较良好的二醇类化合物 (10) 更加发挥效果。

[0211] [实验例 4]

[0212] 除了如下改变实施例 6 中印刷实验所用的油墨以外,用完全同样的操作实施印刷实验,以确认本发明润版液组合物的效果。

[0213] 东洋油墨株式会社制 Super LeoEcoo SOY 蓝、红、黄

[0214] 东洋油墨株式会社制 LeoEcoo SOY 黑、蓝、红、黄

[0215] 东洋油墨株式会社制 LeoEcoo LTD pro 黑、蓝、红、黄

[0216] 东京油墨株式会社制 WEB ACTUS SOY Major 黑、蓝、红、黄

[0217] DIC 株式会社制 NewADVAN 黑、蓝、红、黄

[0218] THE INCTEC 株式会社制 SOYBI VISTA 黑、蓝、红、黄

[0219] 即使是对上述全部的热固定型的轮转式胶版用油墨,也可观察到与实施例 6 同样的结果。使用本发明润版液组合物的印刷中的油墨并不限于这些,即使对于荧光油墨、消光油墨、各种中间色的油墨等也有效。

[0220] 另外,除了热固定型轮转式胶版用油墨以外,即使对于报纸印刷所用的非加热型轮转式胶版用油墨、单张纸工艺 (sheet-fed process) 用油墨,本发明的润版液组合物也有用,特别是在热固定型的轮转式胶版用油墨中,显著地发挥了本发明的润版液组合物的效果,因此优选。

[0221] [实施例 48 ~ 51]

[0222] 将实施例 5 和 6 中用于印刷评价而使用的油墨按照表 8 所示进行改变,除此以外用完全同样的操作进行评价。

[0223] DIC 株式会社制

[0224] 热固定型轮转式胶版用油墨 :New ADVAN PREMIER 黑

[0225] 非加热型单张纸工艺用油墨 :Fusion G 黑

[0226] 表 8

[0227]

实施例	二醇类化合物	油墨	橡皮布堆墨	网点面积的降低率 (%)	给水辊污染
5	(7)	Super LeoEcoo SOY 黑 L	52	7	○
48	(7)	New ADVAN PREMIER 黑 N	45	5	○
49	(7)	Fusion G 黑 N	57	8	○
6	(10)	Super LeoEcoo SOY 黑 L	50	5	○
50	(10)	New ADVAN PREMIER 黑 N	55	5	○
51	(10)	Fusion G 墨 N	70	16	○

[0228] 由表 8 的结果可知,相对于非加热型的单张用程序油墨,热固定型的轮转式胶版

用油墨可更显著地观察到本发明的效果。另外,在效果较小的非加热型的单张纸用工艺油墨中,二醇类化合物(7)比二醇类化合物(10)更加可见显著的效果,因此优选。

[0229] 使实施例 51 中二醇类化合物(10)的添加量为 97%、90%和 50%、将它们分别减少的质量分的 3%、10%、50%改变为二醇类化合物(7)并添加时,结果是显著地观察到本发明目标的橡皮布堆墨的减少效果,因此优选。

[0230] [实验例 5]

[0231] 除了将实施例 5 和实施例 6 中的印刷机改变为 KOMORI 株式会社制的 SYSTEM35S 以外,用同样的操作进行 50000 张印刷实验,结果是获得与实施例 5 和实施例 6 同样的结果。