

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85110346.5

(51) Int. Cl.⁴: **B 41 N 3/08**

(22) Anmeldetag: 19.08.85

Ein Antrag gemäss Regel 88 EPÜ auf Berichtigung der Zeile 7 auf Seite 7 wurde am 22.02.86 eingereicht.

(30) Priorität: 16.02.85 DE 3505452

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.09.86 Patentblatt 86/36

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: Firma Carl Freudenberg
Höhnerweg 4
D-6940 Weinheim/Bergstrasse(DE)

(72) Erfinder: Müller, Walter Rudi
Odenwaldring 56
D-6072 Dreieich 4(DE)

(74) Vertreter: Weissenfeld-Richters, Helga, Dr.
Höhnerweg 2
D-6940 Weinheim/Bergstrasse(DE)

(54) **Feuchtmittel für Offsetdruckformen.**

(57) Es wird ein Feuchtmittel für Offsetdruckformen angegeben, welches als wasserlösliche organische Polymere natives lösliches Kollagen und/oder Elastin enthält.

15. August 1985

Ho/Sch

ON 5038/Europa

1

Anmelderin: Firma Carl Freudenberg, Weinheim

Feuchtmittel für Offsetdruckformen

Die Erfindung betrifft ein Mittel zur Verbesserung der Feuchtung von Offsetdruckformen.

Offsetdruck- oder Flachdruckformen haben die Eigenschaft, an den nichtdruckenden Flächen hydrophil, an den druckenden Flächen hydrophob (=oleophil) zu sein. Im Laufe des Druckvorganges werden sie über alle Flächen mit einem wäßrigen Feuchtmittel vollständig benetzt, anschließend erfolgt die Einfärbung mit der ölhaltigen Druckfarbe.

Die hydrophilen, vom Feuchtmittel benetzten Stellen können nicht von der hydrophoben, öligen Druckfarbe benetzt werden. Auf diese Weise entsteht auf der Druckform ein farbiges Druckbild, welches über einen Gummizylinder auf den Bedruckstoff, das ist der zu bedruckende Werkstoff, übertragen wird.

Die Stabilität dieses Feuchtmittelfilmes, d. h. eine bestimmte Differenz zwischen der spezifischen freien Oberflächenenergie des Druckformmaterials und der Flüssigkeit, ist entscheidend für eine saubere Druckfarbenverteilung. Ausführliche theoretische Beschreibungen des Oberflächenverhaltens, dessen Verbesserung die Grundlage der vorliegenden Erfindung bildet, finden sich beispielsweise in Advances in Printing Science and Technology (Proceedings of the 17th International Conference of Printing Research Institutes, Saltsjöbaden, Schweden, S. 229 - 246, Juni 1983). Es wurden bereits zahlreiche Versuche unternommen, Feuchtmittel mit Zusätzen zu versehen, welche die Benetzbarkeit und hydrophilisierende Wirkung verbessern. Stand der Technik sind hierbei wasserlösliche synthetische und natürliche Polymeren, wie z. B. kurzkettige, auch mehrwertige Alkohole, Gummiarabikum, Stärke, Alginat, Dextrin, Cellulose sowie Gelatine. In Internat. Bull. (1956, Januar), S. 30-35, sind Verwendung und Wirkung dieser Zusätze beschrieben.

Die DE-OS 26 25 604 beschreibt Feuchtmittel auf der Basis saurer Alkohol/Wasser-Lösungen mit ein- und mehrwertigen niedrig-Alkylalkoholen und Glykolläthern mit Molekulargewichten von 170 oder weniger, in denen nicht mehr als vier aufeinanderfolgende C-Atome vorhanden sein sollen. Diese Feuchtmittel enthalten Polyacrylamide, -säuren und deren Salze, gegebenenfalls gemeinsam mit Hydroxymethylcellulose, in einer Menge von 0,001 bis 5 Gew.-%. Ferner werden Metallnitrate und organische Chelatbildner zugegeben.

Gemäß der DE-AS 1 105 439 bestehen die Feuchtmittelzusätze aus Siliciumdioxid oder Mischoxiden, wobei gegebenenfalls mehrwertige Alkohole und Citratpuffer zugesetzt sind.

Nähere Angaben über Art und Wirkungsweise der mehrwertigen Alkohole werden nicht gemacht.

Polyalkohole und kurzkettige, mehrwertige Alkohole neigen bei Anwesenheit von organischen Polymeren zu mangelhafter Filmbildung, was die Adsorption des wäßrigen Feuchtmittels auf der Metalloberfläche der Offsetdruckformen erheblich behindert. Ferner sind diese Alkohole wegen ihrer teilweise quellend wirkenden Einflüsse problematisch. Wasserlösliche polymere Feuchtmittelzusätze nach dem Stand der Technik üben bei nicht exakter Einhaltung bestimmter Konzentrationen sowie bei Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsschwankungen oft einen negativen Einfluß auf die Druckqualität sowie die Trockenzeiten der Farben aus. Ferner setzt ihre Wirkung nach Unterbrechung des Druckvorganges meist nur zögernd wieder ein, so daß beim Anfahren der Maschinen lange Andruckzeiten mit viel Makulatur oft in Kauf genommen werden müssen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Feuchtmittel für Offsetdruckformen zu schaffen, dessen wasserlösliche polymere Bestandteile die obigen Nachteile nicht zeigen und welches bei bester hydrophilisierender und filmbildender Wirkung hohe Standzeiten aufweist. Ferner soll das Produkt biologisch abbaubar sein.

0192813

Die Aufgabe wird entsprechend den vorliegenden Patentansprüchen gelöst.

Natives, lösliches Kollagen ist bekannt und weist die folgenden Eigenschaften auf:

Es umfaßt eine Dreifachhelix aus drei Spiralketten α , β und γ , deren Molekulargewichte etwa 100000, 200000 bzw. 300000 betragen. Die α -Kette besteht aus zwei Untereinheiten α_1 und α_2 , welche jeweils ein Molekulargewicht von ca. 100000 aufweisen und sich geringfügig in der Art der sie bildenden Aminosäuren voneinander unterscheiden. Die β -Kette besteht aus zwei Untereinheiten, β_{11} , welche aus zwei Untereinheiten α_1 aufgebaut ist, und β_{12} , welche aus einer Untereinheit α_1 und einer Untereinheit α_2 besteht. Die beiden Untereinheiten β_{11} und β_{12} besitzen ein Molekulargewicht von ca. 200000. Andererseits findet sich in Abhängigkeit von der Extraktionsweise des Kollagens am Ende einer jeden Helix eine geradkettige Polypeptidkette, welche als Telopeptid bezeichnet wird, mit einer Länge von etwa 5 nm. Ein solches Kollagen kann beispielsweise aus Stütz- und Bindegeweben der Sehnen, Bänder, Knorpel und eiweißhaltigen Knochensubstanz sowie der Haut von insbesondere jungen Tieren, z. B. Kälbern, durch Extraktion mit schwach saurer wässriger Lösung gewonnen werden.

Elastin ist ein stofflich mit Kollagen nahe verwandtes Faserprotein und der Hauptbestandteil der elastischen Fasern in den Sehnen. Es unterscheidet sich von Kollagen durch das Fehlen der Quellbarkeit in Wasser und durch seine elastischen Eigenschaften. Die Gewinnung dieser Proteine verläuft nach insbesondere in der Kosmetik und Medizin eingeführten, bestens bekannten Verfahren und ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Verwendung von nativem löslichem, d. h. nicht durch

Alterung oder sonstige Behandlung vernetztem Kollagen und/oder Elastin erwies sich überraschenderweise als Lösung aller oben genannter Schwierigkeiten, welche mit den bisher bekannten wasserlöslichen Polymeren auftraten. Umfangreiche Druckversuche und Messungen von Oberflächenspannungen ergaben, daß dieses Kollagen bzw. Elastin an die Offsetdruckform und das Drucktuch gleichermaßen adsorptiv gebunden werden und eine hervorragende, bleibende hydrophilisierende Wirkung des Feuchtmittels sicherstellen. Zudem sind diese Polymeren absolut ungiftig.

Eine wesentliche Verbesserung der Adhäsionseigenschaft des Feuchtmittels an den nichtdruckenden Flächen tritt ein, wenn Kollagen und/oder Elastin als Hydrolysate vorliegen.

Desweiteren wurde ein überraschender "Gedächtniseffekt" des erfindungsgemäßen Feuchtmittels für hydrophile Flächenbereiche festgestellt, wenn es ein lösliches, zumindest teilweise desamidiertes (Substitution von Amidgruppen durch Hydroxylgruppen) Kollagen enthält. In vielen Fällen ist ein derartiges Kollagen gemäß DE-OS 25 14 844 besonders zweckmäßig. Der Effekt stellt sich folgendermaßen dar:

Die Adsorption des Feuchtmittels erfolgt bevorzugt auf den Oberflächenpartien, auf denen bereits wässrige Kollagenlösungen vorhanden waren. Dieses Verhalten ist von Vorteil, wenn während des Druckvorganges die Zugabemenge an Feuchtmittel gewissen Schwankungen unterworfen ist (Unterbrechung des Druckvorganges), so daß diesbezüglich eine temporäre Unterversorgung der hydrophilen Flächen eintreten kann.

Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Feuchtmittel unter Einsatzbedingungen eine Konzentration an nativem, in schwach saurem wäßrigem Medium löslichem Kollagen und/oder Elastin von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Höhere Konzentrationen können zu einer unerwünschten Gelbildung auf der Druckfläche führen, geringere Mengen zeigen oft keinen ausreichenden Hydrophobierungseffekt mehr.

Der optimale pH-Wert des Feuchtmittels liegt zwischen 4,5 und 5,5. Ist er kleiner, wird zwar die Druckplatte einwandfrei sauber; sie kann jedoch chemisch angegriffen werden, und es können sich negative Auswirkungen auf das Papier und die Druckfarbe zeigen. Außerdem wird die Trocknung der Druckfarbe verzögert. Bei einem pH-Wert über 7 tritt meistens eine Verseifung des Bindemittels in der Druckfarbe ein.

Zur Stabilisierung des pH-Wertes haben sich für das erfindungsgemäße Feuchtmittel an sich bekannte Puffer wie z. B. Natriumcitrat/Citronensäure oder Stärkecitrate als geeignet erwiesen.

Die Einstellung und Stabilisierung der optimalen Oberflächenenergie des Feuchtmittels, also dessen Fähigkeit, einen dünnen, stabilen und gleichmäßigen Film auf den hydrophilen Flächen der Druckform zu erzeugen, erfolgt nach der vorliegenden Erfindung durch Zusätze länger-kettiger ($n \geq 6$), nichtpolymerer Alkohole und/oder Alkandiole mit OH-Gruppen in (1,2)- oder (1,3)-Stellung, wobei Konzentrationen von 0,05 bis 1,0 Gew.-% am vorteilhaftesten sind. Diese Substanzen wirken im angegebenen Mengenverhältnis zudem als Entschäumer. Polymere oder kurzkettige Alkohole, wie sie in der EP-OS 24 289

aufgeführt sind, zeigen diese Wirkungskombination nicht, oder man benötigt, wie im Falle von Isopropylalkohol oder Ethanol, Mengen von 8 - 15 %, um gleiche Oberflächenenergien wie oben einzustellen. Die Werte der polaren Anteile der spezifischen freien Oberflächenenergie werden mit diesen letzteren Alkoholen überhaupt nicht erreicht. Zudem zeigen die erfindungsgemäßen Alkohole in den angegebenen Mengen keinerlei toxische Wirkungen, zumal sie bereits unter den Einsatzbedingungen des Druckvorganges flüchtig werden.

Als Alkohole eignen sich beispielsweise die aufsteigende Reihe 1-Hexanol bis 1-Dekanol. Unter den 1,2- und 1,3-Alkandiolen haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen:

1,2- Oktandiol; 1,3- Dekandiol; 1,2- Dodekandiol;
1,3- Oktandiol; 1,3- Dekandiol; 1,3- Dodekandiol.

Bei der Verwendung natürlicher organischer Substanzen besteht die Gefahr ihrer Zersetzung durch Bakterien und Pilze. Es ist daher ratsam und Stand der Technik, einem solchen Feuchtmittel handelsübliche antibakterielle oder bakterio-statische bzw. fungizide oder fungistatische Mittel in ausreichender Menge zur Konservierung zuzugeben. Es sind bereits natürliche, biologisch abbaubare Substanzen bekannt, welche nicht nur das Feuchtmittel selbst stabilisieren, sondern auch die Behälter, den Feuchte-Duktor und das Leitungssystem in der Druckmaschine schützen. Die Verwendung von Leitungs- oder standardhartem Wasser nach DIN 53 910 ($1 \text{ mmol Ca}^{2+}/\text{l}$) zur Abmischung des Feuchtmittels kann durch die darin enthaltenen mehrwertigen Metallkationen zu unerwünschten Belagbildungen auf der Druckform führen. Den gleichen Effekt bewirken bei zu hohen pH-Werten diejenigen Metallkationen, welche sich in der Befeuchtungslösung als Abrieb von der Druckform und der Befeuchtungswalze ansammeln. Aus diesem

Gründe werden dem erfindungsgemäßen Feuchtmittel geringe Mengen an sich bekannter organischer Komplexbildner, z. B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriamin-pentaessigsäure (DTPA) oder Hydroxyethylendiamintriessigsäure (HEDTA), zugesetzt.

Im folgenden werden beispielhafte Zusammensetzungen des Feuchtmittels gemäß der Erfindung angegeben.

Bestandteil	Gewichtsteile		
	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
gelöstes Desamido-kollagen	0,1	0,1	0,1
gelöstes Elastin-hydrolysat	0,02	---	0,01
gelöstes Kollagen-hydrolysat	---	0,02	0,01
Citratpuffer	12,00	10,00	10,00
Cystinpuffer	---	4,00	---
Trimethylacetat-puffer	---	---	1,00
Dodecandiol-1,2	0,08	0,08	0,08
Konservierungsmittel	0,1	0,1	0,1
pH-Wert der gebrauchsfertigen Lösung	4,5	5,0	5,5

Je nach Wahl der Art des zu bedruckenden Papiers sind also die pH-Werte des erfindungsgemäßen Feuchtmittels ohne weiteres individuell einstellbar. Dennoch führt eine etwaige Unterbrechung des Druckvorganges zu keiner Verschlechterung des Feuchtfilmes, was bei Verwendung herkömmlicher Feuchtmittel meistens der Fall ist. Der Anfall an Makulatur beim Anfahren des Druckwerkes ist daher minimal; günstigenfalls kann sogar ohne Ausschuß angedruckt werden.

Patentansprüche:

1. Feuchtmittel für Offsetdruckformen mit wenigstens einem wasserlöslichen organischen Polymeren als wirksamem Bestandteil, gekennzeichnet durch einen Gehalt an nativem, in schwach saurem wäßrigem Medium löslichem Kollagen und/oder Elastin als organischem Polymeren.
2. Feuchtmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das bzw. die organischen Polymeren als wasserlösliche Hydrolysate vorliegen.
3. Feuchtmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es lösliches, zumindest teilweise desamidiertes Kollagen enthält.
4. Feuchtmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein desamidiertes Kollagen gemäß DE-OS 25 14 844 enthält.
5. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Polymeren in einer Konzentration von 0,01 bis 3 Gew.-% enthalten sind.
6. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 liegt.
7. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als weitere Zusätze 0,05 bis 1,0 Gew.-% längerkettige ($n \geq 6$), nicht polymere Alkohole und/oder Alkandiole mit Hydroxyl-Gruppen in (1,2)- oder (1,3)-Stellung enthält.

Dr. H. Weissenfeld-Richters

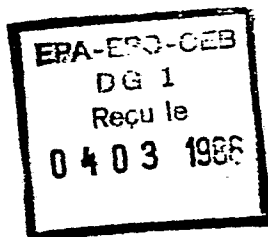
Patentanwältin

Höhenweg 2-4
6940 Weinheim/Bergstraße
Telefon (06201) 80-8648
Telex 465 531

0192813

Europäisches Patentamt

8000 München 2



21. Februar 1986

Ho/K

ON 5038/Europa

Europäische Patentanmeldung Nr. 85110346.5

"Feuchtmittel für Offsetdruckformen"

Anmelderin: Firma Carl Freudenberg, Weinheim

Der obige Anmeldetext enthält einen offensichtlichen Schreibfehler:

Auf Seite 7, Zeile 14, muß die Bezeichnung für die zweite Substanz richtig "1,2- Dekandiol", nicht "1,3- Dekandiol" lauten; letzteres ist erst in der Zeile darunter vorgesehen.

Falls möglich, bitte ich um Aufnahme einer geänderten Seite 7 in die Akten.

Dr. H. Weissenfeld-Richters

Anlage:
neue Seite 7

Allgm. Vollm. 2989



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0192813

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 0346

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	INTERNATIONAL BULLETIN, Januar 1956, Seiten 30-36; R.C. ADAMS: "A method for comparing the relative lithographic desensitising strengths of some water-soluble materials"		B 41 N 3/08
A	FR-A-2 305 971 (FREUDENBERG) & DE - A - 2 514 844 (Kat. D)		
A	P. GLAFKIDES: "Chimie et physique photographiques", 3. Ausgabe, Seiten 300-302, Publications Photo-Cinéma Paul Montel, Paris, FR		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			B 41 N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-06-1986	Prüfer AMAND J.R.P.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			