

(19)



(11)

EP 2 865 532 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

29.04.2015 Patentblatt 2015/18

(51) Int Cl.:

B41N 3/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **13189797.7**

(22) Anmeldetag: **23.10.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME**

(71) Anmelder: **LANXESS Deutschland GmbH
50569 Köln (DE)**

(72) Erfinder: **Wachtler, Peter, Dr.
47800 Krefeld (DE)**

(54) **Feuchtmittel**

(57) Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind biozid ausgerüstete Feuchtmittel und deren Konzentrate, wie sie beispielsweise für den Offsetdruck eingesetzt werden.

EP 2 865 532 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind biozid ausgerüstete Mittel, wie insbesondere Feuchtmittel und deren Konzentrate, wie sie beispielsweise für den Offsetdruck eingesetzt werden.

[0002] Beim Offsetdruck wird eine Druckplatte eingesetzt, die im Wesentlichen keine Höhenunterschiede aufweist. Vielmehr weisen die Bild- und die Nichtbildstellen einer Offsetdruckplatte unterschiedliche Benetzungseigenschaften auf, d.h. hydrophobe und hydrophile Bereiche. Eine Offsetdruckplatte umfasst üblicherweise einen Träger, der mit einer geeigneten hydrophoben Beschichtung versehen ist. An den Nichtbildstellen wird die lichtempfindliche Schicht entfernt, so dass der hydrophile Schichtträger freigelegt wird. Die hydrophoben Bereiche der Druckplatte sind mit Druckfarbe benetzbar, die hydrophilen Bereiche dementsprechend nicht. Nähere Einzelheiten zur Offsetdrucktechnik sind beispielsweise dem Römpf-Lexikon "Lacke und Druckfarben", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1998, S. 167 bis 170 zu entnehmen.

[0003] Für den Druckprozess wird beispielsweise eine Offsetdruckplatte auf den Druckzylinder gespannt. Den Druckzylinder berühren zwei weitere Walzen, die sogenannte Farbwalze und die sogenannte Feuchtwalze.

[0004] Mittels der Farbwalze wird die Druckfarbe auf die Druckplatte übertragen, und mittels der Feuchtwalze wird das sogenannte Feuchtmittel auf die Plattenoberfläche aufgetragen. Bei den Feuchtmitteln handelt es sich typischerweise um eine Zusammensetzung, die im Wesentlichen aus Wasser und Zusatzstoffen besteht.

[0005] Das Feuchtmittel hat die Aufgabe, auf den nicht druckenden Teilen der Druckplatte einen stabilen Feuchtfilms zu erzeugen, der die Annahme der Offsetdruckfarbe auf diesen Teilen der Druckform verhindert. Dabei ist es unerheblich, ob beim Aufbringen von Feuchtmittel und Farbe auf die Druckplatte bei jeder Umdrehung des Plattenzylinders erst das Feuchtmittel und dann die Farbe aufgetragen werden, oder dies in umgekehrter Reihenfolge erfolgt. Vom Druckzylinder aus wird die bildgemäß aufgetragene Farbe typischerweise zunächst auf den sogenannten Gummituchzylinder und von dort aus auf das Papier gedruckt.

[0006] Von der Feuchtwalze aus wird das Feuchtmittel sowohl in die druckenden wie die nicht druckenden Bereiche der Druckplatte übertragen. Die Menge des übertragenen Feuchtmittels lässt sich steuern, beispielsweise über die Geschwindigkeit der Schöpfwalze im Feuchtwerk. In den nicht druckenden Bereichen sorgt das Feuchtmittel für die Hydrophilierung der Bereiche. In den druckenden Bereichen bildet sich aus dem Feuchtmittel und der Druckfarbe eine Farb-Wasser-Emulsion.

[0007] Vorteilhaft und üblich ist die Zubereitung des anwendungsfertigen Feuchtmittels unmittelbar vor dem Gebrauch im Offsetdruck aus entsprechenden Feuchtmittelkonzentraten und Wasser.

[0008] Feuchtmittelkonzentrate sind üblicherweise konzentrierte wässrige Lösungen, gelegentlich aber auch feste, pulver-, tabletten- bzw. pastenförmige Produkte, die die für Feuchtmittel im Offsetdruck erforderlichen Zusatzstoffe enthalten. Aus diesen Konzentraten werden die gebrauchsfertigen Feuchtmittel hergestellt durch Verdünnen mit bzw. Lösen der Konzentrate in Wasser.

[0009] Derartige Feuchtmittel können bei der Lagerung und im Einsatz an der Druckmaschine von Mikroorganismen wie Bakterien, Schimmel, Hefen und Algen angegriffen werden und dadurch in eine für die Verwendung nicht mehr geeignete Form überführt werden. Mikrobiologischer Verderb von Feuchtmitteln macht sich beispielsweise bemerkbar durch schlechten Geruch, pH-Veränderungen, Verfärbungen, Ausfällungen, erhöhte Korrosivität und ähnliche, die Qualität der Produkte mindernde Effekte. Ein ordnungsgemäßer Einsatz solcher Produkte ist dann nicht mehr möglich, mit der Folge, dass sie fachgerecht entsorgt werden müssen. Erfolgt der mikrobiologische Zerfall beim Einsatz des Feuchtmittels in der Druckmaschine, kann es zu Prozessstörungen und damit zu Ausfallzeiten kommen.

[0010] Dementsprechend hat es nicht an Versuchen gefehlt, die mikrobiologische Anfälligkeit von Feuchtmitteln durch den Einsatz von Bioziden zu reduzieren. So ist bekannt den Feuchtmitteln beispielsweise Formaldehyd abspaltende Verbindungen zuzusetzen. Solche an sich wirksamen Biozide sind aber aus toxikologischen Gründen in der Praxis nicht mehr erwünscht.

[0011] Eine andere weithin eingesetzte Stoffgruppe sind Isothiazolinone, insbesondere das 3:1 Gemisch aus Chlor-methylisothiazolinon und Methylisothiazolinon (CMIT/ MIT). Trotz der guten Wirksamkeit dieser Stoffgruppe ist die Anwendung aufgrund der sensibilisierenden Eigenschaften der Isothiazolinone umstritten. Allen bekannten Konservierungsmitteln ist erfahrungsgemäß somit gemein, dass sie zwar eine gewisse Schutzwirkung aufweisen, in der praktischen Anwendung aber negative Eigenschaften aufweisen.

[0012] Es bestand in der Druckindustrie somit ein besonderes Bedürfnis an mikrobiologisch stabilen Feuchtmitteln für den Offsetdruck, die die Nachteile des Standes der Technik überwinden können.

[0013] Überraschend wurde nun gefunden, daß Feuchtmittel von an sich bekannter Zusammensetzung praktisch keinerlei mikrobiologischen Befall mehr aufweisen, wenn sie N-Alkyl-Guanidiniumsalze enthalten. Dabei ist überraschend, dass bereits Mengen von 1000 ppm oder weniger in anwendungsfertigen Feuchtmitteln ausreichend sind, um die gute Schutzwirkung zu bewerkstelligen.

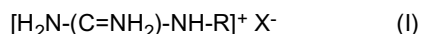
[0014] N-Alkyl-Guanidiniumsalze sind beispielsweise aus US 6,890,969 bekannt, wo sie zur Stabilisierung von Polymeremulsionen beschrieben werden.

[0015] Gegenstand der Erfindung sind daher Feuchtmittel und Feuchtmittelkonzentrate enthaltend zumindest ein N-Alkyl-Guanidiniumsalz.

[0016] Der Rahmen der Erfindung umfasst neben den genannten Bereichen und Vorzugsbereichen von Formeln und Parametern auch beliebige Kombinationen davon, selbst wenn sie aus praktischen Gründen nachstehend nicht vollständig explizit aufgeführt sind.

[0017] Unter N-Alkyl-Guanidiniumsalzen werden erfindungsgemäß Verbindungen verstanden, die zumindest eine Guanidiniumgruppe oder Biguanidgruppe aufweisen, die an zumindest einem ihrer Stickstoff-Atome einen Alkyl-Rest aufweisen oder Verbindungen, in denen jeweils zwei Gruppen ausgewählt aus Guanidiniumgruppen und Biguanidgruppen über zumindest jeweils eines ihrer Stickstoffatome über einen Alkylrest verknüpft sind. Beispiele für Verbindungen der letzteren Art umfassen Chlorhexidin und Polyhexanid.

[0018] Bevorzugte N-Alkyl-Guanidiniumsalze sind solche der Formel (I)



in der R für einen C₈-C₁₈ Alkylrest und X⁻ für ein monovalentes Anion oder 1/p Äquivalente eines p-valenten Anions steht, wobei p für eine natürliche Zahl von 2 oder mehr steht.

[0019] R steht bevorzugt für n-Dodecyl.

X⁻ steht bevorzugt für Formiat, Acetat, Nitrat, Halogenid wie beispielsweise Chlorid oder Bromid

[0020] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind n-Dodecylguanidiniumacetat und n-Dodecylguanidiniumchlorid.

[0021] Die Anwendungskonzentration von N-Alkylguanidiniumsalzen in den anwendungsfertigen Feuchtmitteln richtet sich nach der Art und dem Vorkommen der zu bekämpfenden Mikroorganismen, der mikrobiellen Ausgangsbelastung z.B. des typischerweise zur Verdünnung von Feuchtmittelkonzentraten eingesetzten Wassers, sowie nach der Zusammensetzung des zu schützenden Feuchtmittels. Die optimale Einsatzmenge kann vor dem Praxiseinsatz durch Testreihen im Labor in einer dem Fachmann hinlänglich bekannten Weise einfach ermittelt werden.

[0022] Beispielsweise werden in den anwendungsfertigen Feuchtmitteln 10 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 2000, besonders bevorzugt 100 bis 1500 und besonders bevorzugt 100 bis 1000 ppm an N-Alkyl-Guanidiniumsalzen eingesetzt.

[0023] Die erfindungsgemäßen Feuchtmittel enthalten vorzugsweise zumindest:

- Wasser,
- zumindest einen pH-Wert-Regulator
- zumindest ein N-Alkyl-Guanidiniumsalz

[0024] Der Wassergehalt in den anwendungsfertigen Feuchtmitteln beträgt beispielsweise 95,0 bis 99,7 Gew.-%, vorzugsweise bei 98,0 bis 99,7 Gew.-%. Den Rest zu 100,0 Gew.-% bilden das oder die N-Alkyl-Guanidiniumsalze, die pH-Wert-Regulatoren sowie die gegebenenfalls weiterhin zugesetzten Stoffe.

[0025] Unter pH-Wert-Regulatoren sind Zusatzstoffe oder Mischungen von Zusatzstoffen zu verstehen, mit deren Hilfe der gewünschte pH-Wert eingestellt werden kann.

[0026] Vorzugsweise weisen die anwendungsfertigen Feuchtmittel einen pH-Wert unter Standardbedingungen von 3 bis 9, vorzugsweise 3,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt von 4,0 bis 5,5 auf.

[0027] pH-Wert-Regulatoren umfassen beispielsweise Puffersubstanzen oder Puffersysteme, bzw. je nach gewünschtem pH-Wert auch Säuren und Basen.

[0028] Bevorzugte Säuren sind Phosphorsäure oder organische Säuren, wie z. B. Zitronen-, Ascorbin-, Sulfanil-, Wein-, Milch- und Essigsäure, wobei Zitronensäure aufgrund seiner Pufferkapazität bevorzugt ist.

[0029] Mit den genannten Säuren können bevorzugt zur Bildung von Puffersystemen die entsprechenden Alkalisalze dieser Säuren, insbesondere bevorzugt die Natrium-, Kalium- und Lithiumsalze eingesetzt werden oder entsprechende Basen, die einen Teil der Säure neutralisieren.

[0030] Die erfindungsgemäßen Feuchtmittel können weiterhin enthalten oder jeweils nicht:

- Filmbildende hydrophile Substanzen wie beispielsweise Gummi arabicum, Tragantgummi, Carboxymethylcellulose, Alginate wie z.B. Natriumalginat, Cellulosederivate wie beispielsweise Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylcellulose, Methylcellulose Carboxymethylstärke, Methylcellulose, Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylalkohol.

- Grenzflächenaktive Stoffe, wie beispielsweise Tenside. Tenside können beispielsweise nichtionische, kationische und amphotere Tenside, vorzugsweise anionische Tenside sein. Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylsulfate, Alkylethersulfate, Alkylarylsulfonate, Alkylsuccinate, Alkylsulfosuccinate, N-Alkylsarkosinate, Acyltaurate, Acylisethionate, Alkylphosphate, Alkyletherphosphate, Alkylethercarboxylate, Alpha-Olefin sulfonate, insbesondere die Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z.B. Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, sowie Ammonium- und Triethanolamin-Salze. Die Alkylethersulfate, Alkyletherphosphate und Alkylethercarboxylate können jeweils beispielsweise zwischen 1 bis 10 Ethylenoxid- oder Propylenoxid-Einheiten, bevorzugt 1 bis 3 Ethylenoxideinheiten aufweisen. Geeignet sind zum Beispiel Natriumlaurylsulfat, Ammoniumlaurylsulfat, Natriumlaurylethersulfat, Ammoniumlaurylethersulfat, Natriumlaurylsarkosinat, Natriumoleylsuccinat, Ammoniumlaurylsulfosuccinat, Natriumdecyl-benzolsulfonat, Triethanolamindodecyl-benzolsulfonat.
- Benetzungsmittel, wie beispielsweise Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablauge oder Methylcellulose.
- Organische Lösungsmittel, wie beispielsweise ein- oder mehrwertige Alkohole, Etheralkohole und Ketone. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Methanol, ethanol, Isopropanol, Ethylenglykol, Glycerin, Sorbit, Hexit., Propylenglykol oder Polyethylen- und propylenglycole, Butylenglykol, Neopentylglykol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol und 1,6-Hexandiol.
- Enthärtungsmittel wie beispielsweise Komplexbildner wie zum Beispiel EDTA
- Entschäumer zur Reduzierung der durch die Tenside oder andere Inhaltsstoffe hervorgerufene Schaumbildung
- Korrosionsinhibitoren
- Trocknungsbeschleuniger für die Druckfarbentrocknung

[0031] Die erfindungsgemäßen Feuchtmittel können als weitere Biozide zusätzlich entweder keinen, einen oder mehrere Wirkstoffe enthalten. Beispielsweise können diese weiteren Biozide ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Bronopol, Benzylhemiformal, Trimethylen-2-methylisothiazolinon-3-on, N-Methylbenzisothiazolinon, 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dion (DMDMH), p-Chlor-m-kresol, Dimethylolharnstoff, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, 2,2-Dibrom-3-nitropropionsäureamid, Glutardialdehyd, Ethylenglykolhemiformal, Natrium-Pyrrhion, 2-Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, o-Phenyl-phenol, Chlorophen und quartären Ammoniumsalzen, wie z. B. N-Alkyl-N,N-dimethyl-benzyl-ammoniumchlorid.

[0032] Die erfindungsgemäßen Feuchtmittel zeichnen sich durch hohe mikrobielle Stabilität aus, die die oben genannten Nachteile vermeiden können.

[0033] Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Verhinderung von durch Mikroorganismen verursachten Produktzersetzungen bzw. Prozeßstörungen an Offsetdruckmaschinen durch Einsatz der erfindungsgemäßen Feuchtmittel. Sie sind insbesondere wirksam gegen Bakterien, Pilze, Hefen und Schleimorganismen. Beispielfhaft seien die folgenden Mikroorganismen genannt:

- Bakterien: *Alcaligenes* wie *Alcaligenes faecalis*, *Bacillus* wie *Bacillus subtilis*, *Citrobacter* wie *Citrobacter freundii*, *Corynebacter* wie *Corynebacterium ammoniagenes*, *Enterobacter* wie *Enterobacter aerogenes*, *Enterococcus*, wie *Enterococcus hirae*, *Escherichia* wie *Escherichia coli*, *Proteus*, wie *Proteus hauseri* *Pseudomonas* wie *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens* oder *Pseudomonas stutzeri*, *Salmonella*, wie *Salmonella enterica*, *Staphylococcus* wie *Staphylococcus aureus*;
- Pilze: *Acremonium*, wie *Acremonium strictum*, *Alternaria* wie *Alternaria tenuis*, *Aspergillus* wie *Aspergillus niger*, *Chaetomium* wie *Chaetomium globosum*, *Fusarium* wie *Fusarium solani*, *Geotrichum* wie *Geotrichum candidum*, *Lentinus* wie *Lentinus tigrinus*, *Penicillium* wie *Penicillium glaucum* oder *Penicillium pinophilum*;

- Hefen: Candida wie Candida albicans, Rhodotorula wie Rhodotorula rubra, Yarrowia wie Yarrowia lipolytica;

[0034] Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Feuchtmittelkonzentrate, aus denen die anwendungsfertigen Feuchtmittel durch Zusatz von Wasser erhältlich sind und demzufolge die gleichen Komponenten enthalten können oder nicht wie oben für die anwendungsfertigen Feuchtmittel beschrieben.

[0035] Die Formulierung der erfindungsgemäßen Feuchtmittelkonzentrate ist beliebig und kann beispielsweise in Form von Lösungen, Pasten, Granulaten, oder Tabletten erfolgen.

[0036] Aufgrund der örtlich unterschiedlichen und häufig variierenden Brauchwasserqualitäten und deren erfahrungsgemäß schwer kalkulierbaren Einflüssen über die Feuchtmittel auf das Druckergebnis empfiehlt es sich, bei Zubereitung der Feuchtmittel aufbereitetes Wasser, vorzugsweise demineralisiertes oder Wasser mit einer Gesamthärte von 2,14 mmol/l oder weniger wie beispielsweise 1,42 bis 2,14 mmol/l zu verwenden.

[0037] Die zur mikrobiologischen Stabilisierung erforderlichen Mengen an N-Alkyl-Guanidiniumsalzen sowie gegebenenfalls weiteren Bioziden können den Feuchtmitteln üblicher Zusammensetzung auch direkt vor der Anwendung im Druckvorgang zugesetzt werden. Daher ist von der Erfindung auch die Verwendung von N-Alkyl-Guanidiniumsalzen zur Herstellung von Feuchtmitteln, insbesondere für den Offsetdruck umfasst.

[0038] Die gute Wirksamkeit von N-Alkyl-Guanidiniumsalzen zum Schutz von gebrauchsfertigen Feuchtmittel wird im nachfolgenden Beispiel dokumentiert.

Beispiel

Mikrobiologischer Belastungstest

[0039] Mit einem mikrobiologischen Belastungstest wurde die Anfälligkeit wasserbasierter Systeme gegen mikrobiellen Befall und die Wirkung von Konservierungsmitteln überprüft. Hierzu wurden die Konservierungsmittel in definierten Konzentrationen in die anwendungsfertigen Feuchtmittel eingearbeitet. Danach erfolgte über einen Versuchszeitraum von 6 Wochen pro Woche jeweils eine Kontamination mit Mikroorganismen wie unten angegeben im wöchentlichen Abstand, so dass nach jeder Kontamination ca. 10^6 - 10^7 Bakterien pro/g und 10^4 - 10^6 Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g enthalten sind. 7 Tage nach jeder Kontamination wurde durch Keimzahlbestimmung festgestellt, ob vollständige Abtötung (= 0 Bakterien bzw. Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g) oder zumindest Vermehrungshemmung der eingebrachten Mikroorganismen im Vergleich zu den nicht konservierten Kontrollproben eingetreten ist.

[0040] Als wasserbasiertes System wurde ein Feuchtmittelkonzentrat folgender Zusammensetzung verwendet:

10 Gew.-% Glycerin
7,5 Gew.-% Zitronensäure
2 Gew.-% Natriumhydroxid
2 Gew.-% Gummi arabicum
5 Gew.-% Isopropanol

Rest zu 100 Gew.-% Wasser

[0041] Dem gebrauchsfertigen Feuchtmittel (2,5 %-ige wässrige Verdünnung) wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an N-Dodecylguanidinium-hydrochlorid (DGH) zugegeben (handelsübliche Lösung von DGH mit 35 Gew.-% Wirkstoffgehalt gelöst in einem Dipropylenglykol/Propylenglykolgemisch, N-2000 Antimicrobial von LANXESS, z.B. 0,1 Gew.-% N-2000 Antimicrobial für 350 ppm DGH).

[0042] Als Mikroorganismen wurden für den Versuch folgende Mikroorganismenarten in Mischung eingesetzt:

Bakterien: Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus,

Schimmelpilze: Acremonium strictum, Aspergillus niger, Geotrichum candidum

Hefen: Candida albicans, Rhodotorula rubra.

[0043] Eine sehr gute Wirksamkeit wird erreicht, wenn die konservierten Proben eine vollständige Abtötung (auf 0 Bakterien bzw. Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g) der eingebrachten Mikroorganismen bewirken (Bewertung 3 = sehr gut).

[0044] Eine gute Wirkung liegt dann vor, wenn im Vergleich zur unkonservierten Probe ein stark reduziertes Mikrobenniveau beobachtet wird (auf 10^3 - 10^1 Bakterien bzw. auf 10^2 - 10^1 Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g) (Bewertung 2 = gut).

[0045] Eine mäßige Wirkung liegt dann vor, wenn im Vergleich zur unkonservierten Probe ein leicht reduziertes Mikrobenniveau beobachtet wird. (auf 10^4 - 10^3 Bakterien bzw. auf 10^3 - 10^2 Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g) (Bewertung

1 = mäßig).

[0046] Eine mangelhafte Wirkung liegt dann vor, wenn im Vergleich zur unkonservierten Probe keine oder eine nur geringfügige Reduktion des Mikrobenniveaus beobachtet wird. (auf ein Restniveau von mindestens 10^5 Bakterien bzw. 10^4 Schimmel- bzw. Hefezellen pro/g) (Bewertung 0 = mangelhaft).

[0047] Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Wirksamkeit der Biozide, ermittelt jeweils 1 Woche nach Keimzugabe

Biozidzugabe		Woche 1	Woche 2	Woche 3	Woche 4	Woche 5	Woche 6
+ 0,10 Gew.-% N-2000 Antimicrobial = 350 ppm DGH	B	3	3	3	3	3	3
	S	3	3	3	3	3	3
	H	3	3	3	3	3	3
+ 0,20 Gew.-% N-2000 Antimicrobial = 700 ppm DGH	B	3	3	3	3	3	3
	S	3	3	3	3	3	3
	H	3	3	3	3	3	3
+ 0,30 Gew.-% N-2000 Antimicrobial = 1050 ppm DGH	B	3	3	3	3	3	3
	S	3	3	3	3	3	3
	H	3	3	3	3	3	3
B = Bakterien S = Schimmelpilze H = Hefen							

[0048] Wie obiger Tabelle zu entnehmen ist, kann durch Zugabe von nur 350 ppm DGH bzw. 0,1 Gew.-% N-2000 Antimicrobial ein mikrobiologisch stabiles Feuchtmittel erhalten werden, welches auch mehreren massiven Kontaminationszyklen widersteht.

Patentansprüche

1. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat enthaltend zumindest

- zumindest einen pH-Wert-Regulator
 - zumindest ein N-Alkyl-Guanidiniumsalz
- wobei die Feuchtmittel zwingend, die Feuchtmittelkonzentrate gegebenenfalls weiterhin
- Wasser
- enthalten.

2. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das oder die N-Alkyl-Guanidiniumsalze solche der Formel (I) sind:



in der R für einen $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ Alkylrest, bevorzugt n-Dodecyl, und X^- für ein monovalentes Anion oder $1/p$ Äquivalente eines p-valenten Anions steht, wobei p für eine natürliche Zahl von 2 oder mehr steht, bevorzugt für Formiat, Acetat, Nitrat, Halogenid wie beispielsweise Chlorid oder Bromid.

3. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** als N-Alkyl-Guanidiniumsalze n-Dodecylguanidiniumacetat oder n-Dodecylguanidiniumchlorid eingesetzt werden.

4. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als pH-Wert-Regulatoren Puffersubstanzen, Puffersysteme, Säuren oder Basen eingesetzt werden.

5. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie in allen denkbaren Permutationen weiterhin jeweils enthalten oder jeweils nicht:

- zumindest eine filmbildende, hydrophile Substanz
- zumindest einen grenzflächenaktiven Stoff
- zumindest ein Benetzungsmittel
- zumindest ein organisches Lösungsmittel
- zumindest eine Enthärtungsmittel
- zumindest einen Entschäumer
- zumindest einen Korrosionsinhibitor
- zumindest einen Trocknungsbeschleuniger

6. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie jeweils enthalten:

- zumindest eine filmbildende, hydrophile Substanz
- zumindest ein organisches Lösungsmittel

7. Feuchtmittel oder Feuchtmittelkonzentrat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie zusätzlich entweder keinen, einen oder mehrere Biozide enthalten, die vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Bronopol, Benzylhemiformal, Trimethylen-2-methylisothiazolinon-3-on, N-Methyl-benzisothiazolinon, 2-n-Octylisothiazolin-3-on, Tetramethylolacetylendiharnstoff (TMAD), 1,3-Bis(hydroxymethyl)-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dion (DMDMH), p-Chlor-m-kresol, Dimethylolharnstoff, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, 2,2-Dibrom-3-nitrilopropionsäureamid, Glutardialdehyd, Ethylenglykolhemiformal, Natrium-Pyrrhion, 2-Phenoxyethanol, Phenoxypropanol, o-Phenyl-phenol, Chlorophen und quartären Ammoniumsalzen.

8. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie 10 bis 5000, vorzugsweise 50 bis 2000, besonders bevorzugt 100 bis 1500 und besonders bevorzugt 100 bis 1000 ppm an N-Alkyl-Guanidiniumsalzen enthalten.

9. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Wassergehalt 95,0 bis 99,7 Gew.-%, vorzugsweise bei 98,0 bis 99,7 Gew.-% beträgt.

10. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der pH-Wert unter Standardbedingungen von 3 bis 9, vorzugsweise 3,0 bis 6,0 und besonders bevorzugt von 4,0 bis 5,5 beträgt.

11. Feuchtmittelkonzentrat, aus dem die Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10 durch Verdünnung mit Wasser erhältlich sind.

12. Verfahren zur Vermeidung oder Reduzierung von durch Mikroorganismen verursachten Produktzersetzungen oder Prozeßstörungen an Offsetdruckmaschinen, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Feuchtmittel solche gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 eingesetzt werden.

13. Verwendung von N-Alkyl-Guanidiniumsalzen zur Herstellung von Feuchtmitteln oder Feuchtmittelkonzentraten, insbesondere für den Offsetdruck.

14. Verwendung nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Feuchtmittel solche nach einem der Ansprüche 1 bis 10 sind und die Feuchtmittelkonzentrate solche, nach einem der Ansprüche 1 bis 7.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 13 18 9797

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	JP 2 959663 B2 (SOMAR CORP) 6. Oktober 1999 (1999-10-06)	1,2,4-14	INV. B41N3/08
Y	* Absätze [0011] - [0017], [0019], [0024] *	3	
Y	----- US 7 262 222 B2 (CARLSON PAUL E [US] ET AL) 28. August 2007 (2007-08-28) * Ansprüche 1,3,6 *	3	
Y	----- US 5 128 133 A (HIDAKA YASUHIRO [JP] ET AL) 7. Juli 1992 (1992-07-07) * Spalte 2, Zeile 26 - Spalte 2, Zeile 40 * -----	3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			B41N
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 27. Januar 2014	Prüfer Pulver, Michael
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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 13 18 9797

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

27-01-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2959663 B2	06-10-1999	JP 2959663 B2	06-10-1999
		JP H0811455 A	16-01-1996
US 7262222 B2	28-08-2007	AU 2003210557 A1	02-09-2003
		EP 1476144 A1	17-11-2004
		US 2003196968 A1	23-10-2003
		US 2007203126 A1	30-08-2007
		WO 03061378 A2	31-07-2003
		WO 03061641 A1	31-07-2003
US 5128133 A	07-07-1992	DE 4036987 A1	23-05-1991
		GB 2238244 A	29-05-1991
		US 5128133 A	07-07-1992

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6890969 B [0014]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Lacke und Druckfarben. Römpp-Lexikon. Georg Thieme Verlag, 1998, 167-170 [0002]