



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 111 036 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
27.06.2001 Patentblatt 2001/26

(51) Int Cl.7: **C11D 17/00, C11D 3/43**

(21) Anmeldenummer: **00127878.7**

(22) Anmeldetag: **20.12.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- **Bettle, Hans-Christoph**
86169 Augsburg (DE)
- **Fuchs, Andrea, Dr.**
86159 Augsburg (DE)
- **Dietrich, Roland, Dr.**
86391 Stadtbergen (DE)

(30) Priorität: **24.12.1999 DE 19963124**

(71) Anmelder: **MAN Roland Druckmaschinen AG**
63012 Offenbach (DE)

(74) Vertreter: **Schober, Stefan, Dipl.-Ing.**
MAN Roland Druckmaschinen AG,
Postfach 10 00 96
86135 Augsburg (DE)

(72) Erfinder:
• **Hartmann, Thomas, Dr.**
86356 Neusäss-Westheim (DE)

(54) **Reinigungsmedium und dessen Verwendung**

(57) Die Erfindung betrifft ein Reinigungsmedium, umfassend

- a) einen Stoff, der in wässriger Lösung einen pH-Wert von 1-4 erzeugen kann, oder einen Stoff, der einen pH-Wert von 10-14 erzeugen kann,
- b) ein dispergierbares Schleifmittel,
- c) ein schaumarmes Tensid,
- d) ein Lösemittel,

e) Wasser und gegebenenfalls weitere technisch erforderliche Zusätze, das insbesondere zur Reinigung von wiederverwendbaren Offsetdruckformen geeignet ist.

EP 1 111 036 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein gattungsgemäßes Reinigungsmedium zur Reinigung von Komponenten einer Druckmaschine, insbesondere zum Reinigen bzw. Löschen von wiederverwendbaren, bebilderten und einem Druckvorgang ausgesetzten, lithographischen Druckformen. Vorzugsweise betrifft sie ein Reinigungsmedium für Druckformen, die mittels der laserinduzierten Thermotransferbandtechnik bebildert wurden. Des weiteren wird die Verwendung des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums in einem Löschverfahren offenbart. Die Erfindung betrifft auch Konzentrate des Reinigungsmediums sowie deren Verwendung in Behältern zur Aufbewahrung, zum Transport und zur Auftragung.

[0002] EP-B-0 570 879 betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum wiederholten Löschen der farbführenden Schicht von der Oberfläche einer bebilderten, für den Offsetdruck vorgesehenen Druckform. Dabei leitet man einen unter Druck stehenden lösungsmittelfreien Wasserstrahl mittels einer Löscheinrichtung schräg auf die bebilderte Oberfläche der Druckform, wodurch diese gereinigt wird. Das unter Druck stehende lösungsmittelfreie, im wesentlichen aus Wasser bestehende Medium kann abrasive Zusätze, beispielsweise Sand oder ähnliches, oder chemische Zusätze, die wachslösende Eigenschaften aufweisen, zur Erhöhung der Abtragleistung des Strahls enthalten.

[0003] EP-B-0 693 371 offenbart eine löschbare Druckform sowie ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Löschen und Regenerieren der Druckform. Die Druckschrift lehrt, daß nach dem Druckvorgang zunächst die Druckfarbenreste und die bildmäßig aufgebrauchte Beschichtung durch ein Reinigungsmedium entfernt, beispielsweise abgewischt, werden. Das Reinigungsmedium ist ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch, das keine festen Bestandteile enthält. Zur Entfernung auch letzter und geringfügiger Reste der bildmäßig aufgebrauchten Beschichtung der Druckform wird die Oberfläche anschließend mechanisch gerieben. Hierzu wird ein poliermittelhaltiges Reinigungsmedium, beispielsweise ein üblicher Plattenreiniger, der zum manuellen Reinigen von Druckformen im allgemeinen Verwendung findet, angewendet. Der Plattenreiniger wird anschließend beispielsweise mit Wasser entfernt.

[0004] Die mechanische Wechselwirkung zwischen den Reinigungsmedien und der Druckform erfolgt mittels einer Reinigungsvorrichtung, die mit einem Reinigungstuch oder Reinigungsvlies versehen ist, das von einer Zufuhrwalze (Frischrolle) über eine andere Walze gegen die Druckform gepreßt und anschließend auf einer Aufwickelwalze (Schmutzrolle) aufgewickelt wird.

[0005] Aus EP-B-0 698 488 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer Druckform bekannt, wobei mittels eines Lasers von einer Thermotransferfolie Kunststoffmasse auf einen rotierenden Druckformzylinder bildmäßig übertragen wird. Das von der Thermotransferfolie übertragene Material bildet die farbführende Schicht auf der Druckform.

[0006] In der ebenfalls anhängigen deutschen Anmeldung (Anmeldenummer der TT-Band Anmeldung) wird eine Thermotransferfolie bzw. ein Thermotransferband zur Bebilderung lithographischer Druckformen offenbart, umfassend eine Substratschicht und darauf aufgetragen eine Donorschicht, wobei die Substratschicht aus mindestens einer Polymermasse, vorzugsweise PET besteht, die mindestens die nachstehenden Eigenschaften aufweist: mechanische Stabilität bei einer Temperatur >150°C; Transmission > 70 % für Licht der Wellenlänge von 700 bis 1600 nm; die Donorschicht mindestens folgende Komponenten umfaßt: einen Stoff, der die Strahlungsenergie von auftreffendem Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln kann, vorzugsweise Ruß, ein Polymer, das saure Gruppen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Amidgruppen umfaßt, vorzugsweise ein Styrol/(Meth)acrylsäure/(Meth)acrylsäureester-Copolymer und gegebenenfalls eine Benetzungshilfe, vorzugsweise Methylethylketon.

[0007] Beim Versuch handelsübliche Plattenreiniger oder andere Medien zum Reinigen von Druckformen für den lithographischen Druckvorgang, aber auch zum Reinigen von Gummitüchern und anderen beweglichen verunreinigten Teilen der Druckmaschine einzusetzen, wird in der Regel mindestens eines der nachstehenden als wesentlich erachteten Erfordernisse nicht oder nur unzureichend erfüllt:

a) Aufgrund ungeeigneter Viskosität bzw. ungeeigneten rheologischen Verhaltens (z.B. Thixotropie) konnten verfügbare Reinigungsmedien nicht ohne Schwierigkeiten hydraulisch und strömungstechnisch auf die Druckform oder ein zur Reinigung verwendetes Reinigungstuch aufgebracht werden.

b) Die bekannten Formulierungen genügten nicht allen arbeitshygienischen und sicherheitstechnischen Anforderungen, insbesondere im Zusammenhang mit geschlossenen Druckmaschinen, in denen der Löschvorgang auszuführen ist (z.B. Aerosolbildung, Nachtropfen ...).

c) Da der Löschvorgang innerhalb der Druckmaschine, d.h. ohne Ausbau des Druckformzylinders vonstatten gehen soll, sind bekannte Formulierungen oftmals chemisch zu aggressiv. Beispielsweise werden durch Lösemittel Kunststoff, Kautschuk und Gummiteile nachteilig beeinflusst. Aber auch andere aggressive und korrosive Beeinflussungen konnten vermerkt werden.

d) Das abrasive Verhalten gegenüber der Druckform übersteigt im Bereich des Arbeitsdruckes der Reinigungsvorrichtung das tolerierbare Maß und führt zu Beschädigungen (z.B. Kratzspuren, Deponierung von Schleifmitteln ...) auf der Druckform.

e) Das Benetzungsverhalten des Reinigungstuches ist sowohl beim Antrag des Reinigungsmediums über das

Reinigungstuch an die Druckform als auch bei Abtransport des gelösten "Schmutzes" (Farbreste, Bebilderungsmaterial, Feuchtmittelbestandteile, Papierstaub etc.) so auszulegen, daß die flüssigen Bestandteile in das Reinigungstuch eindringen können. Damit wird im Antrag unter anderem vermieden, daß das Reinigungsmedium unkontrolliert verläuft. Im Abtransport wird unter anderem die Rückspaltung von bereits angelöstem "Schmutz" durch das Vlies auf die Druckform vermieden.

f) Transport/Abspüleigenschaften. Der Reiniger muß vollständig in Wasser emulgierbar sein, um den Rücktransport nicht verbrauchten Reinigers zu erleichtern.

g) Eignung für den Flachdruck. Es gibt Reinigungsmedien, die irreversibel die Benetzungseigenschaften von Druckoberflächen schädigen oder im Sinne der Drucktechnik ungünstig verändern (Tonen).

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Lösung der Probleme bekannter Formulierungen, wobei ein einfaches auf die wesentlichen Bestandteile optimiertes Produkt angestrebt wird, so daß man vorzugsweise im wesentlichen ohne zusätzliche Stabilisierungsmittel, die nicht am Reinigungsvorgang selbst teilnehmen, und mögliche Störungen im folgenden Flachdruck verursachen können, auskommt.

[0009] Eine weitere Aufgabe besteht in der Bereitstellung von Konzentraten sowie in der Bereitstellung dieser Konzentrate in Behältnissen.

[0010] Die Aufgabe wird durch ein Reinigungsmedium gelöst, umfassend

a) einen Stoff, der in wässriger Lösung einen pH-Wert von 1-4 erzeugen kann, oder einen Stoff, der einen pH-Wert von 10-14 erzeugen kann.

b) Dispergierbare Schleifmittel

c) Tenside und gegebenenfalls Komplexbildner

d) ein Lösemittel, insbesondere ein organisches Lösemittel

e) Wasser und gegebenenfalls weitere technisch erforderliche Zusätze, in den in den Ansprüchen ausgewiesenen Mengen.

[0011] Weitere bevorzugte Ausführungsformen werden in den Patentansprüchen definiert.

Die einen pH-Wert von 1-4 oder 10-14 erzeugenden Stoffe

[0012] Zur Bereitstellung des vorgesehenen pH-Werts von 1-4 der wässrigen Lösung des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums können übliche organische oder anorganische Säuren verwendet werden. Aus wirtschaftlichen Gründen sind anorganische Säuren zu bevorzugen. Insbesondere dürfen die anorganischen Säuren den Druckformzylinder chemisch nicht nachteilig beeinflussen. Denkbar wären Sauerstoffsäuren der fünften und sechsten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sowie Halogenwasserstoffsäuren. Als besonders geeignet hat sich Phosphorsäure erwiesen. Phosphorsäure ist physiologisch relativ unbedenklich, steht kostengünstig zur Verfügung, ist haltbar und beeinträchtigt die Oberfläche der Druckform nicht nachteilig. Es wird angenommen, daß die Phosphorsäure auf der Oberfläche der Druckform relativ schwerlösliche Phosphate und Hydroxyphosphate bildet, die den Hydrophilierungsvorgang durch Ausbildung hydrophiler Zentren unterstützt. Die Phosphorsäure hat z.B. eine phosphatierende Wirkung auf Stahloberflächen im pH-Bereich 2,8-3,6. Dabei bilden sich Oberflächenphosphate, wie Hopeit (Fe^{3+}) und in Anwesenheit von Zn Phosphophyllit ($\text{Zn}_2\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Randwinkelmessung (nach Owens, Wendt und Rabel) an Ni- und Fe-basierten Druckformen zeigen nach Anwendung von phosphorsauren Reinigern eine Zunahme der Oberflächenspannung um etwa 30 mN/m und eine Zunahme des polaren Anteils um 30%. Die davon ableitbaren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen an der Substratoberfläche führen zu einer besseren Benetzung durch "Schmutz" belegte Substratbereiche und zu der allgemein in der Lackindustrie akzeptierten Vorstellung, daß $\text{FePO}_4 \cdot \text{PO}_4$ -Schichten die Haftung von Polymerbeschichtung deutlich verbessern. Des weiteren ist die Lösekraft der Phosphorsäure für Druckfarbe im Zusammenspiel mit den anderen vorstehend genannten Bestandteilen ausreichend hoch. Zum Anmischen werden die vorstehend genannten Säuren als Lösung in einem Konzentrationsbereich von 10 % bis nahezu 100 %, insbesondere 30 % bis 90 %, eingesetzt. Für Phosphorsäure gilt die handelsübliche Versandkonzentration, die zwischen 80 und 90 %, gewöhnlich um 85 % liegt. In bezug auf 100 g Reinigungsmedium werden 2 g bis 30 g der vorgenannten Säure, vorzugsweise 4 g bis 15 g, insbesondere 5 g bis 10 g eingesetzt.

[0013] Im Falle eines alkalischen Mediums können beliebige einen pH-Wert ≥ 10 erzeugende Stoffe eingesetzt werden. Geeignet sind alle vollständig gelösten Hydroxide der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Ammoniak, Ammonium- und Phosphoniumverbindungen. Besonders bevorzugt sind Alkalimetallhydroxide und -carbonate. Bevorzugt sind wiederum Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, wobei Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist. Die Menge an eingesetzter alkalischer Verbindung liegt im Bereich von 0,3 bis 10 g, insbesondere 0,5 bis 5 g, besonders bevorzugt 0,7 bis 2 g, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 g, pro 100 g Formulierung. Umgerechnet auf den pH-Wert liegt die eingesetzte Menge einer wässrigen Lösung mit einer Konzentration von 0,5 Mol/l bei 30 bis 60 g pro 100 g Formulierung, insbesondere

40 bis 50 g, besonders bevorzugt 44 bis 46 g, pro 100 g Formulierung.

[0014] Im Fall von Natriumhydroxid liegt eine besonders bevorzugte Menge im Bereich von 44 bis 46 g/100 g einer 0,5 Mol/l NaOH-Lösung.

5 Das Schleifmittel

[0015] Das Schleifmittel darf während des Auftragens auf die Druckform oder das Reinigungstuch und während der mechanischen Behandlung der Druckformen letztere nicht nachteilig beeinflussen. Insbesondere sollte das Schleifmittel hinsichtlich seiner Struktur und seiner Härte so aufgebaut sein, daß die Druckform abrasiv nicht zu stark beeinträchtigt wird, aber der Abtragungsvorgang der auf der Druckform befindlichen Druckfarbenreste, insbesondere verkrusteter Druckfarbenreste, und der Bebilderungsmasse wirksam unterstützt wird. Des weiteren wird gefordert, daß die Schleifteilchen des Schleifmittels sich möglichst lange in Suspension halten. Aus diesem Grunde sind beispielsweise bekannte Schleifmittel, wie α -Aluminiumoxid (Calcinierungstemp. ca. 1200°C), nur bedingt geeignet, da sie keine Oberflächenladung besitzen und daher schwierig dispergiert werden können bzw. schwierig eine kolloidale Lösung bilden können. Da sie überdies in der Regel zu hart sind, würden sie außerdem die Druckform zu stark abrasiv beeinträchtigen. Durch die beiden vorstehend genannten Anforderungen ergeben sich im wesentlichen zwei Parameter, die bei der Auswahl der Schleifmittel zu beachten sind. Einerseits die Schleifwirkung, die zum einen von der Härte der Schleifteilchen an sich, aber auch von ihrer Teilchengröße (Schleifkornzahl) abhängt und andererseits das Zeta-Potential der Teilchen in wässriger Lösung, das für die Stabilisierung der Suspension verantwortlich ist. Hinsichtlich der Schleifkorngröße hat sich herausgestellt, daß eine Größe $<1\mu\text{m}$, bevorzugt $<0,1\mu\text{m}$, insbesondere bevorzugt $<50\text{nm}$, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 5 und 35nm, insbesondere zwischen 10 und 15nm (Schwerpunkt der Größenverteilung), besonders geeignet ist. Hinsichtlich der auf den Schleifteilchen befindlichen Ladung sollte das Zeta-Potential wenigstens 10 betragen, insbesondere 20, besonders bevorzugt 35 mV betragen. Der Bereich des Zeta-Potentials sollte ohne Zusätze im Falle von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ bei einem pH-Wert <9 bei 0 bis 40 mV liegen und im Falle von z. B. Aerosil OX50 (Degussa-Hüls) bei einem pH-Wert <9 bei - 70 mV bis + 20 mV liegen. Bevorzugt besteht das Schleifmittel aus Metalloxiden mit einem Zeta-Potential abhängig von der Natur des Metalloxides von größer +10 mV oder größer -10 mV bei pH=7.

[0016] Das Material der Schleifteilchen wird vorzugsweise ausgewählt aus Metalloxiden oder Metallmischoxiden der allgemeinen Formel $\text{M}^{\text{III}}\text{O}$, $\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_3$, $\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_2$, $\text{M}^{\text{II,III}}_3\text{O}_4$, wobei M^{II} ausgewählt ist aus den Metallen der II. Hauptgruppe, M^{III} ausgewählt ist aus den Metallen der III. Hauptgruppe, Übergangsmetallen sowie den Lanthaniden und M^{IV} ausgewählt ist aus den Metallen bzw. Metalloiden der IV. Hauptgruppe sowie den Übergangsmetallen. Bevorzugt sind Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Siliziumdioxid, Zinkoxid und Eisenoxid.

[0017] Die Wirkung der Schleifmittel und damit ihre Eigenschaften zeigen in der Anwendung auf Ni- und Fe-basierte Substrate eine Homogenisierung (symmetrische Abbott-Kurve) der R_z -Werte. Bestimmbar sind diese Wirkungen durch ein Perthometer (Fokodyn Laserabtaster) oder Weißlichtinterferometer. Zusätzlich zeigen geeignete Schleifmittel nach ihrer Anwendung einen Beitrag in der Erhöhung des polaren Anteils der Oberflächenspannung.

[0018] Es hat sich herausgestellt, daß von den infrage kommenden Schleifteilchen besonders δ -Aluminiumoxid, z. B. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ von Degussa, geeignet ist.

[0019] Die Herstellung des $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ (Degussa) mit basischem Charakter (CAS 1394-28-1) erfolgt über eine Hochtemperaturhydrolyse eines AlCl_3 . Die dadurch entstehenden Primärteilchen sind durchweg kubisch mit abgerundeten Ecken (REM) mit einer mittleren Größe der Primärteilchen von 13 nm. BET-Untersuchungen (DIN 66131) zeigen in Hystereseeuntersuchungen keine Mesoporen und damit weisen die Partikel keine innere Struktur auf (im Gegensatz zu γ - Al_2O_3 , das aufgrund seiner inneren Struktur in der Chromatographie eingesetzt wird). Der pH-Wert einer 4 gew.-%igen wässrigen Dispersion ist nach Entfernung salzsaurer Verunreinigungen größer 7,5 (DIN ISO 787/IX) und weist darauf hin, daß die Oberflächen-OH-Gruppen schwach alkalisch reagieren. Der isoelektrische Punkt bei pH=9 wird somit verständlich. Sinkt nun der pH-Wert auf unter 9, steigt das Zeta-Potential auf bis +40 mV an. Bei pH-Werten größer 9 stellt sich eine negative Oberflächenladung ein (pH=10, -20 mV). Die spezifische Dichte von $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ist ca. 3,2 g/ml und die Dielektrizitätskonstante liegt bei 5.

[0020] Das Schleifmittel wird in einer Menge von 1-15 g, vorzugsweise 2-20 g, bevorzugter 2,5-8, und insbesondere 3-6 g pro 100 g Formulierung eingesetzt.

Das Tensid

[0021] Das Tensid dient u.a. zur Herbeiführung der Mizellenbildung der oleophilen Farbreste, so daß die oleophilen Farbreste im Wasser emulgiert und von der Oberfläche weggetragen werden können. Des weiteren wirkt das Tensid zwischen der wässrigen, sauren bzw. alkalischen Phase und der Kohlenwasserstoffphase als Emulgator. Im allgemeinen ist jedes beliebige Tensid für diesen Vorgang geeignet. Von den bekannten ionogenen Tensiden, wie kationischen, anionischen und ampholytischen, eignen sich kationische und anionische Tenside am besten. Es hat sich her-

EP 1 111 036 A2

ausgestellt, daß anionische Tenside, die in ihrem Molekül eine Polyoxyalkylenkette enthalten, besonders gut geeignet sind. Eine bevorzugte Klasse dieser Verbindungen besteht aus einem Polyoxyalkylenrest, gebunden an einen aromatischen Kern, der über eine Alkylbrücke eine saure Gruppe, wie eine Sulfon-, Sulfat-, Carboxyl- oder Phosphatgruppe, trägt. Bevorzugt ist ein Tensid mit einer Polyoxyethylenkette mit 2 bis 12 Ethylenoxideinheiten, 2 bis 16 Methoxideinheiten oder 2 bis 7 Propoxideinheiten, gebunden an einen Arylrest, der mit einer über eine Alkylengruppe gebundenen Sulfat- oder Sulfonsäuregruppe substituiert ist. Besonders bevorzugt ist das Tensid Triton X-200. Triton X-200 behält unabhängig vom pH-Wert im wesentlichen seine technischen Eigenschaften bei; beispielsweise fällt es bei einer pH-Änderung nicht aus oder verliert einen wesentlichen Teil seines Tensidverhaltens. Außerdem zeigt Triton X-200 ausgezeichnete antistatische Eigenschaften, wie im Bereich der AgX-Photographie gezeigt. Vermutlich ist dies auf die SO₃Na-Gruppe und die (CH₂CH₂O)-Kette zurückzuführen.

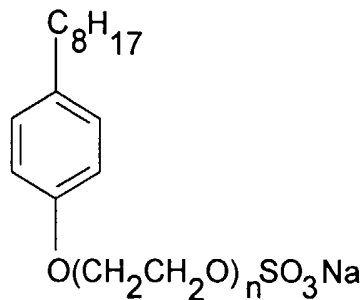
[0022] Reine nichtionogene Tenside außer Alkylpolyglycoside, Alkylpolyglycoether eignen sich für den vorgenannten Zweck nur bedingt, da sie beispielsweise dazu neigen, von Metalloberflächen, wie der Oberfläche einer Druckform, adsorbiert zu werden. Daher sollten nichtionogene Tenside entweder vermieden oder nur als Co-Tensid in Anmischung mit den vorgenannten ionogenen Tensiden eingesetzt werden. Denkbare Mischverhältnisse sind 1:10 bis 10:1.

[0023] Im Falle einer sauren Formulierung liegt die Konzentration des Tensids im Bereich von 0,1 bis 50 g, insbesondere 1 g bis 50 g pro 100 g Formulierung, insbesondere 2 g bis 10 g pro 100 g Formulierung, besonders bevorzugt 3 g bis 8 g pro 100 g Formulierung. Im Falle einer alkalischen Formulierung liegt der bevorzugte Bereich von 0,1 bis 50 g, insbesondere 5 bis 20 g pro 100 g Formulierung, vorzugsweise 8 bis 15 g pro 100 g Formulierung, insbesondere 9 bis 12 g pro 100 g Formulierung.

[0024] Eine bevorzugte Tensidklasse sind Alkylarylpolyglycoethersulfate, z.B. Natrium-alkylarylpolylethersulfonat (CAS-Nr: 2917-94-4), Fa. Union Carbide Benelux N.V., mit einer CMC (critical micelle concentration, bei 100 Gew.-%) von 230 ppm.

Struktur:

[0025]



wobei n vorzugsweise etwa 2 bis 7 ist.

[0026] Ross-Miles Schaumhöhe (25°C):

Konzentration (Gew.-%)	Höhe t=0 min [mm]	Höhe t=5 min [mm]
1,0	205	80
0,1	155	75
0,01	25	15

Der Komplexbildner

[0027] Das erfindungsgemäße Mittel enthält gegebenenfalls einen Komplexbildner, wobei der Komplexbildner ausgewählt ist aus EDTA (Ethyldiamintetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat, Ethylendinitrietetraessigsäure-Dinatriumsalz-Dihydrat), EGTA (Ethylenglycol-bis-(β-aminoethylether)-N,N',N'-tetraessigsäure, AMP (Aminomethylphosphonat), HEDP (Hydroxyethylidin-1,1-diphosphonat), Triethanolamin, organischen Säuren, wie Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Glutarsäure, Adipinsäure und/oder Oxalsäure, und Gemischen davon.

Das Lösemittel

[0028] Das für die Reinigungsformulierung zu verwendende Lösemittel kann ein beliebiges auf dem Gebiet der Reinigung von Druckformen übliches Lösemittel sein. Insbesondere sollte das Lösemittel eine ausreichende Lösekraft besitzen, aber auch den arbeitshygienischen und den sicherheitstechnischen Bedingungen um die und in der Druckmaschine genügen. Um die Farbreste und andere bei dem Löschvorgang anfallende, in Wasser nicht lösliche Reste aufnehmen zu können, sollte das Lösemittel vorzugsweise mit dem Trägerstoff der Formulierung, nämlich Wasser, nicht löslich, aber emulgierbar sein.

[0029] Beispiele für Lösemittel, die prinzipiell geeignet sind, sind aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische Kohlenwasserstoffe sowohl unverzweigte als auch verzweigte (Isokohlenwasserstoffe), Ester und Ketone, aber auch organische Lösemittel, die mit Heteroatomen in der Kette oder an der Kette substituiert sind. Von diesen Lösemittelklassen erwiesen sich die aliphatischen Lösemittel aus vielerlei Gründen als besonders geeignet. Aromatische Lösemittel, wie Toluol, Mesitylen, Cumol etc., sind, obwohl sie in der Lösekraft häufig sehr gute Ergebnisse zeigen, aufgrund physiologischer oder toxikologischer Bedenken, aber auch aufgrund ihrer Neigung, Kunststoff- und Kautschukteile in der Vorrichtung anzugreifen, als einziges Lösemittel nicht zu bevorzugen. Ähnliches gilt für halogenierte Kohlenwasserstoffe, die aufgrund ihrer schlechten Abbaubarkeit überdies umweltbedenklich sind. Es hat sich gezeigt, daß von den aliphatischen Lösemitteln, insbesondere die isoparaffinischen Lösemittel besonders gut geeignet sind. Besonders gut geeignet sind isoparaffinische Lösemittel der Gefahrenklasse A III, insbesondere isoparaffinische Lösemittel mit einem Flammpunkt von $>60^{\circ}\text{C}$. Von den Estern erwiesen sich Fettsäureester, z.B. abgeleitet von Pflanzenölen aber auch von tierischen Fetten, wie Rindertalg, als besonders gut geeignet. Die Fettsäureester pflanzlicher Herkunft werden z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Leinöl oder Rüböl, vorzugsweise aus Kokos- oder Palmkernölen durch Fettsäureester und anschließende Veresterung und gegebenenfalls Umesterung mit monofunktionellen Alkoholen (ausgewählt aus C1-C24, vorzugsweise C1-18, bevorzugt C1-C14-Alkoholen und Gemischen davon und für die Umesterung, ausgewählt aus C2-C24, vorzugsweise C2-18, bevorzugt C2-C14 insbesondere C2-C10-Alkoholen und Gemischen davon) hergestellt. Bevorzugte Fettsäureester weisen eine Jodzahl nach Kaufmann (Deutsche Gesellschaft für Fettforschung DGF C-V 11b und nach Wijs ISO 3961) von <100 , vorzugsweise 10 bis 60 auf. Damit Gummitücher kein zu starkes Quellverhalten zeigen, sollte der Anteil an Methylester möglichst gering gehalten werden. Vorzugsweise weist der Alkoholpartner des Esters 2 bis 24 Kohlenstoffatome, bevorzugt 2 bis 18 oder 2 bis 10 Kohlenstoffatome auf. Bevorzugt sind die Fettsäureester der Alkohole Ethanol, Isopropanol, n-Propanol, Butanol, 2-Ethylhexylester. Diese Ester können als Gemisch vorliegen. Die jeweiligen Fettsäuren liegen nach der Fettsäureester als Gemisch vor und weisen beispielsweise 6 bis 24, vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatome auf. Myristin- und Laurinsäure sind die Hauptkomponenten von Kokosöl und Palmkernöl. Handelsprodukte für Fettsäureester sind Produkte der Reihen Edenor® von Henkel und Priolube® von Unichema.

[0030] Die Fettsäureester werden zur Gummituchreinigung in einer Anmischung im Mengenverhältnis von 1:10 bis 10:1, vorzugsweise 1:3 bis 3:1 bevorzugter 1,5:1 bis 1:1,5, im allgemeinen um 1:1 mit Kohlenwasserstoffen paraffinischer und/oder naphthenischer Art, z.B. wie vorstehend erläutert, eingesetzt.

[0031] Wichtige Anforderungen, die an den Farblöser gestellt werden, sind Redoxstabilität, Lösegeschwindigkeit und Lösekraft, als Maß der mindestens erforderlichen Menge an Lösemittel bei gleicher Farbmenge ohne äußerliche Einwirkung. Die Farblösekraft ergibt sich aus dem Quotienten von Farbmenge und Menge an eingesetztem Lösemittel. Von den besonders geeigneten paraffinischen (aromatenarmen) Kohlenwasserstoffen zeigen gesättigte cyclische (z. B. Decahydronaphthalin) und verzweigt-kettige acyclische Kohlenwasserstoffe im 24h-Sedimentationstest mit konventionellen Heatset-Farben und unterschiedlicher Pigmentierung die größte Farblösekraft. Von den bevorzugten isoparaffinischen Kohlenwasserstoffen zeigt Isopar L, ein Produkt der Firma Exxon (CAS 90622-58-5), das günstigste Verhältnis. Bei Isopar L handelt es sich um ein Gemisch einer Isoparaffinfraktion mit einem Siedepunkt $>189^{\circ}\text{C}$, vermutlich eine Fraktion C₁₁-C₁₄. Der Flammpunkt von Isopar L beträgt 64°C .

[0032] Das Lösemittel wird in einer Menge von 10-50 g, vorzugsweise 20-40 g, insbesondere 25-35 g pro 100 g Formulierung eingesetzt.

Weitere Zusätze

[0033] Hauptbestandteil des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums ist Wasser. Wasser besitzt den Vorteil, daß es praktisch unbegrenzt zur Verfügung steht und physiologisch und umwelttechnisch unbedenklich ist. Des weiteren wird durch ein wässriges Milieu der für eine Wiederverwendung der Druckform erforderliche Hydrophiliegrad unterstützt, d.h. neben der Reinigungswirkung soll das Reinigungsmedium die Druckform vorzugsweise auch hydrophilieren. Hierdurch wird gegebenenfalls auf ein zusätzliches Hydrophiliermittel verzichtet.

[0034] Weitere Stoffe, die der Formulierung zugesetzt werden können, sind beispielsweise Konservierungsmittel, zum Beispiel biozider Natur, die in einem Gehalt von 1 bis 3 Gew.-% enthalten sein können, sofern das Mittel an sich nicht bereits ausreichend biozid ist. Unter bestimmten Umständen sind Korrosionsschutzmittel, wie Molybdatsalze,

Orthophosphate, Benzotriazole, Tolyltriazole, Triethanolaminphosphat etc. einsetzbar.

Die Eigenschaften des Reinigungsmediums

5 Viskosität

10 **[0035]** Die Viskosität der fertigen Formulierung liegt im Bereich von 1 und 500 mPas⁻¹. Vorzugsweise liegt die Viskosität im Bereich von 5 bis 40 mPas⁻¹, bevorzugter im Bereich von 2 bis 30 mPas⁻¹. Das rheologische Verhalten wird vorzugsweise so ausgelegt, daß ein Auftragesystem vom Düsentyp damit betrieben werden kann. Zu hohe Viskosität, Thixotropie oder Dilatanz und unangemessenes Verhalten beim Versprühen (Nebeln) sind daher zu vermeiden. [Rotationsrheometer (Paar Physica, MCR 300); Kegel/Platte 1°; Schergeschwindigkeit 50 s⁻¹]

Chemisches Verhalten

15 **[0036]** Die fertige Formulierung enthält keine leicht oxidierbaren Komponenten. Sie enthält keine Komponenten, die zu einer Autokondensation führen könnten.

Aufbau und Stabilität des Reinigungsmediums

20 **[0037]** Wie ersichtlich, sind für eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung keine weiteren Zusätze, die am Reinigungsvorgang nicht teilnehmen, erforderlich. Eine besonders bevorzugte Formulierung des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums beschränkt sich daher auf die wesentlichen Bestandteile. Beispielsweise sind vorzugsweise keine zusätzlichen Emulgatoren oder Rheologiehilfsmittel erforderlich.

25 **[0038]** Viele der bekannten Reinigungsmedien neigen zum Auftrennen, Sedimentation, Flotation und bilden zwei oder gar mehrere Schichten. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmedien sind wenigstens eine Stunde, vorzugsweise 24 Stunden, besonders bevorzugt mindestens 48 Stunden, stabil. Stabil bedeutet, daß keine sichtbare Phasentrennung auftritt. Die erfindungsgemäßen Formulierungen sollten allerdings nach längerer Lagerung gegebenenfalls vor der Verwendung aufgerührt, d.h. in den stabilen Emulsions- und Suspensionszustand gebracht werden. Dies erfolgt mit üblichen Mitteln.

30 Konzentrate

35 **[0039]** Die Erfindung stellt Konzentrate des vorstehend erläuterten Reinigungsmediums bereit. Unter dem Begriff Konzentrat sind Kombinationen der Bestandteile a) bis e) zu verstehen, die insbesondere einen verminderten Wassergehalt aufweisen. Bevorzugt werden die wasserarmen oder wasserfreien Komponenten in einem Behälter aufbewahrt, der eine bestimmte Menge Reinigungsmittelkonzentrat enthält. Vorzugsweise sollte diese Menge so ausgelegt sein, daß sie von Beginn der Verwendung des Reinigungstuches bis zu dessen Wechsel ausreicht. Der Behälter, der das Konzentrat enthält, kann mit einer steuerbaren Dosiervorrichtung versehen sein. Das Konzentrat kann tropfenweise ausgestoßen werden. Die tropfenweise Dosierung erfolgt z.B. durch ein DOD-System (drop-on demand) mit einer piezoelektrischen Ausstoßvorrichtung (ejector).

40 **[0040]** Die tropfenweise Aufbringung des Reinigungsmediumkonzentrats gestattet eine gleichförmige Aufbringung des Konzentrats. Des weiteren ist eine Aufbewahrung des Konzentrats in einem austauschbaren Behälter, z.B. einer Kartusche, von Vorteil da längere Einwirkung von Wasser auf die wirksamen Bestandteile des Konzentrats vermieden wird und sich somit die Aufbewahrungszeit erhöht. Die Trennung aggressiver Komponenten (z.B. Komponente a)) von den Zuführungsleitungen für das Reinigungsmedium vermindert außerdem die Korrosion von Leitungsteilen.

45 **[0041]** Die Konzentrate sind als Zwischenprodukte des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums aufzufassen. Sie bestehen aus den im wesentlichen wasserfreien oder wasserarmen Bestandteilen a) bis d) (sowie üblichen Zusätzen). Bestandteil e), nämlich Wasser wird z.B. über eine Zuführungsleitung zu der das Konzentrat enthaltenden Kartusche geleitet und in einer dafür vorgesehenen Vorrichtung vor dem Auftragen auf das Reinigungstuch bzw. auf den Druckformzylinder vermischt. Das Konzentrat und Wasser können aber auch gesondert aufgetragen werden. Die Zusammensetzung des Konzentrats ist nicht auf die vorstehend beschriebene beschränkt. Weitere sinnvolle Kombinationen sind Komponenten a), b) und c) als Konzentrat und d) und e) als Verdünnungsmittel; Komponenten b), c) und d) als Konzentrat und a) und e) als Verdünnungsmittel; Komponenten a), b) als Konzentrat und eine Emulsion von c) bis e) als Verdünnungsmittel oder Komponenten a), b) und d) als Konzentrat und c) und e) als Verdünnungsmittel. In jedem Fall ergeben sich gegebenenfalls andere Aspekte der Auftragung und Handhabung, die zu beachten sind.

55 **[0042]** Die Viskosität der Konzentrate sollte vorzugsweise <100 cP, bevorzugter <35 cP betragen.

Das Löschverfahren

[0043] Ziel des Löschverfahrens ist eine vollständig gereinigte Druckform. Eine Wiederablagerung bereits angelöster oder abgelöster Stoffe muß verhindert werden. Im allgemeinen erfolgt der Löschvorgang in mehreren Umdrehungen der Druckform.

[0044] Wurde die Druckform mit einem in einer alkalischen Lösung löslichen Kunststoff bebildert, (d.h. im Falle einer mit einem Thermotransferband bebilderten Druckform, wobei der zum Bebildern verwendete Kunststoff in einer alkalischen Lösung löslich ist) wird in der ersten Stufe das saure Reinigungsmittel aufgetragen und die Farbreste werden gelöst. In der zweiten Stufe erfolgt nach einem Zwischenwaschvorgang die Einwirkung eines alkalischen Stoffes, um den durch das Thermotransferverfahren übertragenen, alkalisch löslichen Kunststoff von der Druckform zu lösen. Nach einem weiteren Waschvorgang wird dann die restliche Druckfarbe mit dem sauren Reinigungsmedium entfernt.

[0045] Im Falle der vorgenannten, mit einem Thermotransferband bebilderten Druckform, erweist sich die alkalische Formulierung des erfindungsgemäßen Reinigungsmediums als besonders vorteilhaft, da sowohl der Ablösevorgang, als auch der Ablösevorgang für den im alkalischen löslichen, zum Bebildern verwendeten Kunststoff in einem Schritt ausgeführt werden können. Nach der Ausführung der Reinigung wird die Druckform mit Wasser gereinigt.

[0046] Unter anderem aufgrund der vereinten Wirkung von saurem bzw. alkalischem Medium und Schleifteilchen wird der Oberfläche der Druckform ein hoher hydrophiler Grad verliehen und sie ist somit für eine weitere Bebilderung nach dem Trocknen der Druckform sofort einsetzbar.

[0047] Der Reinigungsvorgang erfolgt im allgemeinen durch Auftragen des Reinigungsmediums auf die Druckform bzw. das sich an der Druckform vorbeibewegende Reinigungstuch. Bei dem Reinigungsvorgang wirken sowohl mechanische als chemische Kräfte. Das zur Reinigung verwendete Lösch Tuch besteht aus einem Vlies, im allgemeinen ein Gemisch aus Zellstoff- und Polyesterfasern.

[0048] Aufgrund der Tatsache, daß die Druckform vollständig gereinigt werden muß, ist es auch wichtig, darauf zu achten, daß kein Rückstand an Reinigungsmedium nach dem Löschvorgang auf der Druckform verbleibt. Bereits 0,5 % verbliebenes Reinigungsmedium auf der Druckform führen zu ihrer Unbrauchbarkeit.

Herstellungsverfahren des Reinigungsmediums

[0049] Das Reinigungsmedium wird in nachstehender Weise zubereitet. Im Falle der sauren Formulierung wird Wasser vorgelegt und die Säure eingerührt. Anschließend wird portionsweise das Schleifmittel unter Rühren zugegeben. Danach gibt man das Tensid wiederum unter Rühren hinzu. Unter kräftigem Rühren erfolgt dann die Zugabe des Lösemittels und restliches Wasser. Das Gemisch wird 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend noch einmal kurz durchgerührt. Der Mischvorgang kann aber auch in beliebiger anderer Weise erfolgen, der gewährleistet, daß über längere Zeit eine stabile Emulsion/Suspension vorliegt. Im Falle der alkalischen Formulierung legt man eine Tensidlösung vor, gibt danach unter Rühren das Lösemittel hinzu, versetzt das erhaltene Gemisch mit dem alkalischen Stoff und gibt zum Schluß portionsweise das Schleifmittel hinzu. Das Gemisch wird dann in ähnlicher Weise wie vorstehend, entweder im Ultraschallbad oder in an sich bekannter Weise vermischt unter Gewinnung einer stabilen Emulsion/Suspension. Der Mischvorgang kann aber auch in beliebiger anderer Weise erfolgen, der gewährleistet, daß über längere Zeit eine stabile Emulsion/Suspension vorliegt.

[0050] Im Fall eines Konzentrats werden die jeweiligen Komponenten vorvermischt und in dosierfähiger Konsistenz in einen Behälter gefüllt. Bei der Verwendung werden dann Konzentrat und Verdünnungsmittel vereinigt.

[0051] Die Erfindung wird nachstehend mit Bezug auf die Beispiele erläutert. Gewichts- und Prozentangaben in der Beschreibung und in den Ansprüchen sind auf das Gewicht bezogen, sofern nicht anders ausgewiesen.

Beispiele

Beispiel 1

Formulierung einer sauren Reinigungslösung

[0052] 50 g desionisiertes Wasser werden mit 6 g/100 g 85%-iger Phosphorsäure unter Rühren vermischt. Anschließend werden unter Rühren 4 g/100 g δ -Aluminiumoxid, Al_2O_3 -C von Degussa, portionsweise dazugegeben. Nach der Zugabe des Schleifmittels erfolgt der Zusatz des Tensids, in diesem Fall 5 g/100 g Triton X-200, ebenfalls unter Rühren. Danach werden 30 g/100 g Isopar L eingerührt. Schließlich gibt man zur Auffüllung auf insgesamt 100 g restliches desionisiertes Wasser hinzu. Das Gemisch wird 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und anschließend nochmals kurz durchgerührt. Damit ist das Reinigungsmedium gebrauchsfertig.

Beispiel 2

Formulierung einer alkalischen Reinigungslösung

5 **[0053]** 10 g Triton X werden zu 100 g Wasser gegeben und eine homogene Mischung hergestellt. Dazu werden 41
g auf 100 g Formulierung Isopar L gegeben. Anschließend gibt man 45 g einer 0,5 Mol/l NaOH-Lösung, ebenfalls
bezogen auf 100 g der Formulierung, hinzu. Zum Schluß werden 4 g/100 g δ -Aluminiumoxid, Al_2O_3 -C von Degussa,
10 unter Rühren portionsweise dazugegeben. Das Gemisch wird 30 Minuten in ein Ultraschallbad gestellt und anschlie-
ßend nochmals kurz durchgerührt. Man erhält eine gebrauchsfertige homogene milchigweiße Emulsion/Dispersion,
die mindestens 24h stabil ist.

Patentansprüche

15 **1.** Reinigungsmedium, umfassend

- a) einen Stoff, der in wässriger Lösung einen pH-Wert von 1-4 erzeugen kann, oder einen Stoff, der einen
pH-Wert von 10-14 erzeugen kann, in einer für den ausgewiesenen pH-Wertbereich ausreichenden Menge,
b) ein dispergierbares Schleifmittel in einer Menge von 1-15 g,
20 c) ein schaumarmes Tensid in einer Menge von 0,1-50 g,
d) ein Lösemittel in einer Menge von 10-50 g,
e) Wasser auf 100 g und gegebenenfalls weitere Zusätze.

25 **2.** Mittel nach Anspruch 1, wobei der Stoff, der in wässriger Lösung einen pH-Wert von 1-4 erzeugen kann, eine
starke bis mittelstarke Säure in einer Menge von 2 bis 30 g und der Stoff, der einen pH-Wert von 10-14 erzeugen
kann, eine mittelstarke bis starke Base in einer Menge von 0,3 bis 10 g ist.

30 **3.** Mittel nach Anspruch 2, wobei die mittelstarke bis starke Säure ausgewählt ist aus Sauerstoffsäure der 5. oder 6.
Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente.

4. Mittel nach Anspruch 3, wobei die Säure Phosphorsäure ist.

35 **5.** Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das dispergierbare Schleifmittel aus Metalloxiden mit
einem Zeta-Potential abhängig von der Natur des Metalloxides von größer +10 mV oder größer -10 mV bei pH=7
ausgewählt ist.

6. Mittel nach Anspruch 5, wobei das dispergierbare Schleifmittel aus δ - Al_2O_3 , ZrO_2 oder SiO_2 ausgewählt ist.

40 **7.** Mittel nach Anspruch 6, wobei das dispergierbare Schleifmittel δ - Al_2O_3 ist.

8. Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Tensid ein anionisches Tensid mit einer Polyethy-
lenoxidkette ist.

45 **9.** Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei ein nichtionisches Co-Tensid, ausgewählt aus Alkylpo-
lyglycosiden, Alkylpolyglycoethern und Alkylphenolpolyglycoethern oder Gemischen davon, enthalten ist.

10. Mittel nach Anspruch 8 oder 9, wobei das anionische Tensid Triton® X-200 ist.

50 **11.** Mittel nach Anspruch 8, wobei die Tenside antistatische Eigenschaften besitzen.

12. Mittel nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei das Lösemittel aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen,
naphthenischen Kohlenwasserstoffen, Fettsäureestern und Gemischen davon ausgewählt ist.

55 **13.** Mittel nach Anspruch 12, wobei das Lösemittel ein paraffinischer Kohlenwasserstoff, insbesondere ein verzweigter
paraffinischer Kohlenwasserstoff ist.

14. Mittel nach Anspruch 13, wobei der verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoff ein Isoparaffin ist.

EP 1 111 036 A2

15. Mittel nach Anspruch 14, wobei das Isoparaffin Isopar® L ist.
16. Mittel nach Anspruch 12, wobei das Lösemittel ein Gemisch aus Fettsäureester einerseits und naphthenischem und/oder paraffinischem Kohlenwasserstoff andererseits ist.
17. Mittel nach einem der Ansprüche 1-16, wobei das Mittel einen Komplexbildner enthält.
18. Mittel nach Anspruch 17, wobei der Komplexbildner ausgewählt ist aus EDTA, EGTA, AMP, HEDP, Triethanolamin, organischen Säuren, wie Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Glutarsäure, Adipinsäure und/oder Oxalsäure, und Gemischen davon.
19. Mittel nach einem vorangehenden Anspruch mit einer Viskosität von 1 - 500 mPas.
20. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1-19, wobei man im Falle einer sauren Formulierung Wasser vorlegt und die Säure einrührt, anschließend portionsweise unter Rühren das Schleifmittel zugibt, danach das Tensid wiederum unter Rühren und schließlich das Lösemittel und restliches Wasser unter kräftigem Rühren zugibt; im Falle einer alkalischen Formulierung eine wässrige Tensidlösung vorlegt, danach unter Rühren Lösemittel zugibt, das erhaltene Gemisch mit dem alkalischen Stoff versetzt und schließlich portionsweise das Schleifmittel unter Rühren zugibt.
21. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1-19 zur Reinigung einer wiederverwendbaren Offsetdruckform.
22. Verwendung nach Anspruch 21, wobei die wiederverwendbare Offsetdruckform von der Bebilderung eine durch einen laserinduzierten Thermotransfervorgang übertragene Masse, umfassend einen Stoff, der die Strahlungsenergie von auftreffendem Laserlicht in Wärmeenergie umwandeln kann, vorzugsweise Ruß, ein Polymer, das saure Gruppen und/oder deren gegebenenfalls substituierte Amidgruppen umfaßt, vorzugsweise ein Styrol/(Meth)acrylsäure/(Meth)acrylsäureester-Copolymer und gegebenenfalls eine Benetzungshilfe, vorzugsweise Methyläthylketon, sowie übliche Druckfarbe aufweist.
23. Verwendung eines Mittels nach einem der Ansprüche 1-19 zur Reinigung eines Gummituchs in einer Offsetdruckmaschine.
24. Konzentrat, enthaltend im wesentlichen wasserfreie oder wasserarme Komponenten a) bis d) nach Anspruch 1 in dosierfähiger Konsistenz sowie gegebenenfalls weitere Zusätze.
25. Behälter mit Dosiervorrichtung, der ein Konzentrat nach Anspruch 24 enthält.