

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

Anmeldenummer: 89116098.8

Int. Cl.<sup>5</sup>: **B41N 3/08**

Anmeldetag: 31.08.89

Priorität: 08.09.88 DE 3830467

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
14.03.90 Patentblatt 90/11

Benannte Vertragsstaaten:  
AT CH DE FR GB LI NL

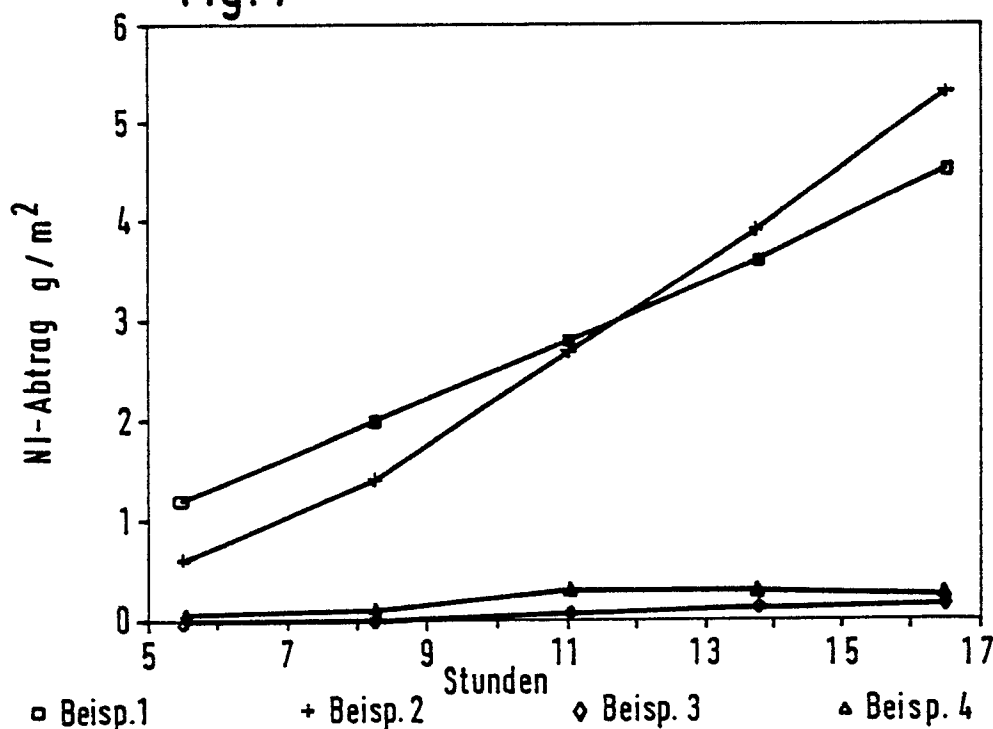
Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

Erfinder: **Schell, Loni, Dipl.-Chem.**  
Erbacher Strasse 10  
D-6238 Hofheim-Wallau(DE)

**Feuchtmittel für den Offsetdruck.**

Die Erfindung betrifft ein Feuchtmittel bzw. ein Feuchtwasser für den Einsatz im Offsetdruck. Durch die Erfindung wird die Korrosion insbesondere an den vernickelten Teilen, vor allem an den vernickelten Druckzylindern der Druckmaschinen stark vermindert, vor allem über einen längeren Zeitraum gesehen. Das Feuchtmittel besteht im wesentlichen aus viskositätsregulierenden Hydrophilierungsmitteln, Puffersubstanzen und gegebenenfalls Lösungsvermittlern, Netzmitteln, Entschäumern und Biociden und ist dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus wenigstens einem Triazol und wenigstens einer nicht hydroxylierten Dicarbonsäure und gegebenenfalls deren Salzen enthält. Vorzugsweise enthält das Feuchtmittel noch zusätzlich ein Ammoniumsalz der allgemeinen Formel  $R_nH_mN^+X^-$ , wobei  $n$  1-4,  $m$  0-3,  $(n+m)$  4 und  $R$  Alkyl und/oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, ist. Für eine zusätzliche Korrosionsinhibierung für Eisenteile werden dem Feuchtmittel noch zusätzlich eine Phosphorsäure, bevorzugt Orthophosphorsäure, und/ oder deren Salze zugegeben.

**Fig. 1**



## Feuchtmittel für den Offsetdruck

Die Erfindung betrifft ein Feuchtmittel bzw. ein Feuchtwasser für den Einsatz im Offsetdruck.

Beim Offsetdruck werden Aluminiumplatten, die eine hydrophile Oberfläche haben (nichtdruckende Bereiche) und an den Bildstellen (druckende Bereiche) eine oleophile Schicht tragen, auf einen Druckzylinder, der oftmals mit einer Nickelschicht versehen ist, aufgespannt. Die hydrophilen und oleophilen Bereiche liegen in einer Ebene (Flachdruck). Zum Drucken wird neben der Farbe (auf Ölbasis) ein sogenanntes Feuchtwasser benötigt, das die bildfreien Bereiche hydrophil hält, so daß die Farbe nur von den oleophilen Bildstellen angenommen und über das Gummituch auf das Papier übertragen wird. Dem Feuchtwasser werden zur Verbesserung des Druckergebnisses üblicherweise Substanzen zugegeben, die z.B. die Viskosität, den pH-Wert und die Verträglichkeit mit der Druckfarbe optimieren und Störungen, die durch das regional unterschiedliche Wasser, das Papier oder durch Mikroorganismen hervorgerufen werden können, entgegenwirken sollen.

Der zum Drucken günstigste pH-Bereich liegt zwischen 4,7 und 5,3 und wird normalerweise durch Puffersubstanzen, wie z. B. Citronensäure/Citrat, aufrechterhalten. Aus der US-A 4 548 645 ist es auch bekannt, hierzu Salze aus Polycarbonsäuren und organischen Basen, wie z.B. Aminen, einzusetzen. Die bisher verwendeten Feuchtmittel zeigen jedoch Korrosionserscheinungen an den Druckmaschinen, besonders sind davon die mit Nickelaufgabe versehenen Platten- und Gummituchzylinder betroffen, wodurch Maschinenausfallzeiten und Reparaturkosten in erheblichem Umfang entstehen können.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, die Korrosion an den Maschinenteilen, insbesondere den nickelbeschichteten Zylindern der Druckmaschinen zu vermindern bzw. auszuschalten.

In der DE-A 35 36 485 wird ein Feuchtmittel beschrieben, das zur Reduzierung der Korrosionserscheinungen Kupferionen neben den üblichen Bestandteilen Wasser, viskositätserhöhende Substanzen, Puffer auf der Basis von Citronensäure, Tensiden und Fungiziden enthält. Durch dieses Feuchtmittel kann der Nickelabtrag vermindert werden, solange Kupferionen vorhanden sind.

Bei diesen Feuchtmitteln scheidet sich nämlich das Kupfer als elektrochemisch edles Metall auf dem unedleren, allgemein verwendeten Aluminiumträger ab, was zu Tonerscheinungen beim Drucken führen kann; weiterhin werden dabei die nur in geringen Mengen anwesenden Kupferionen dem Feuchtwasser entzogen und gehen so dem Korrosionsschutz verloren.

Die EP-A 0 108 883 beschreibt ein Verfahren zur Vermeidung von Korrosion an Druckmaschinenzylindern, wobei man dem Feuchtmittel 1 H-Benzotriazol als Korrosionsinhibitor zusetzt. Hierbei soll der pH-Wert auf 5,5 und größer gehalten werden.

Es stellte sich die Aufgabe, ein Feuchtmittel bereitzustellen, mit dem man im pH-Bereich von 4,7 bis 5,3 arbeiten kann, das eine Korrosionsinhibierung besonders auf längere Sicht gewährleistet und durch das die Druckqualität der Aluminiumdruckplatten nicht vermindert wird.

Gelöst wird die vorstehend genannte Aufgabe durch ein Feuchtmittel für den Offsetdruck, enthaltend viskositätsregulierende Hydrophilierungsmittel, Puffersubstanzen und gegebenenfalls Lösungsvermittler, Netzmittel, Entschäumer und Biocide, dessen kennzeichnendes Merkmal darin besteht, daß es eine Kombination aus wenigstens einem Triazol und wenigstens einer nicht hydroxylierten Dicarbonsäure und gegebenenfalls deren Salze enthält.

Geeignete Triazole sind z. B. aromatisch substituierte Triazole und solche, die Elektronendonatoren enthalten. Bevorzugt sind 1 H-Benzotriazol und Tolyltriazol. Besonders bevorzugt ist Tolyltriazol. Kombinierfähige Dicarbonsäuren und deren Salze im Sinne der Erfindung können aliphatisch oder aromatisch sein.

Besonders geeignet sind Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Bevorzugt sind z. B. Glutarsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Benzol-1,2-dicarbonsäure. Nicht geeignet sind hydroxylierte Dicarbonsäuren. Gut eignen sich auch Aminodicarbonsäuren, z. B. Aminobernsteinsäure, und verzweigte Dicarbonsäuren, z. B. Methyladipinsäure.

Die Triazole werden etwa im Verhältnis 2:1 bis 1:20 mit den Dicarbonsäuren eingesetzt, vorzugsweise 1:1 bis 1:10. Für ein Feuchtmittelkonzentrat wird der Lösung von der Mischung soviel zugesetzt, daß sie 0,3 bis 5 Gew.-% an Triazol enthält und 1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, Dicarbonsäure.

Zur Lösung von Triazol und Dicarbonsäuren in dem zur Anwendung kommenden Feuchtwasser können Lösungsvermittler eingesetzt werden. Das Feuchtmittel enthält normalerweise zur Einstellung der zum Drucken wichtigen Viskosität sowie zur Schutzschichtbildung bei Maschinenstillstand geeignete hydrophile Verdickungsmittel, z.B. modifizierte Stärke oder Cellulose, Polyole, Polyglykole oder ähnliche für diesen Zweck gebräuchliche Substanzen. Es können ferner weitere, die Druckeigenschaften verbessernde Zusätze angewandt werden, z. B. Lösemittel, Sequestrierungsmittel, Tenside, vorzugsweise in nichtionischer Form, Netzmittel, Entschäumer, Biocide u.a.

Bevorzugt werden dem Feuchtmittel noch Ammoniumsalze der allgemeinen Formel  $R_nH_mN^+X^-$  zugesetzt, wobei  $n$  1-4,  $m$  0-3,  $(n+m)$  4 und  $R$  Alkyl und/oder Aryl, bevorzugt jedoch Alkyl, ist. Bevorzugt ist das Anion hierbei von einer Carbonsäure abgeleitet. Bei dieser Ausführungsform zeigt sich besonders deutlich die korrosionsvermindernde Wirkung, besonders über einen längeren Zeitraum.

5 Um den pH-Bereich optimal zu halten, sind Puffergemische notwendig. Gemäß der Erfindung werden die nicht hydroxylierten Dicarbonsäuren mit ihren Salzen und/oder andere schwache Säuren und/oder deren Salze zur Pufferbildung benutzt. Solche Säuren sind im besonderen Monocarbonsäuren oder anorganische Säuren. Man erhält eine ausgezeichnete Pufferwirkung, besonders wenn die Dissoziationskonstante zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $8 \cdot 10^{-5}$  in der ersten Stufe liegt.

10 Der besondere Vorteil der erfindungsgemäßen Kombination von Triazol und Dicarbonsäuren zeigt sich darin, daß nach einem deutlich reduzierten Anfangsabtrag der weitere Nickelabtrag nahezu oder vollständig zum Stillstand kommt.

Um auch die aus ungeschützten Eisenteilen bestehenden Druckmaschinenteile zusätzlich einer Korrosionsinhibierung zu unterwerfen, wird dem Feuchtmittel in solchen Fällen, wo dieser zusätzliche Schutz gewünscht wird bzw. unvermeidlich ist, ein Korrosionsinhibitor für Eisen zugesetzt. Besonders hat sich hierbei der Zusatz von Phosphorsäuren, wie Orthophosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder deren Salze, bewährt. Bevorzugt wird Orthophosphorsäure verwendet.

Durch den Zusatz dieser Inhibitoren auf Phosphorsäure-oder Phosphatbasis wird die Korrosion an den vernickelten Teilen zwar leicht erhöht, jedoch durch Zusatz der genannten Ammoniumsalze wieder auf einen konstanten Endwert unter  $1 \text{ g/m}^2$  gebracht.

20 Das Feuchtmittel wird je nach Zusammensetzung dem Verwender in fester, halbfester oder feuchtpastöser Form angeboten, der es dann mit der entsprechenden Menge an gegebenenfalls teil- oder vollentsalztem Wasser verdünnt. Üblicherweise enthält das beim Drucken in den Maschinen verwendete Feuchtwasser 0,5 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 1,0 bis 3 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Feuchtmittels.

25 Die Erfindung wird im folgenden anhand ausgewählter Beispiele beschrieben. Eine Einschränkung auf die Beispiele soll jedoch nicht bestehen.

#### Experimentelle Durchführung der Versuche

30 Bei Vorversuchen hatte es sich gezeigt, daß es bei der Bestimmung der Korrosion als Gewichtsverlust nur nach einer vorgegebenen Tauchzeit im Feuchtwasser für die Praxis zu irreführenden Begutachtungen kommen kann.

Die Versuche wurden deshalb an rundum vernickelten Probeblechen von  $58 \text{ cm}^2$  Oberfläche durchgeführt, wobei sie wechselweise der Luft (70 mal bei Raumtemperatur) und dem zu prüfenden Feuchtwasser (70 mal bei  $20^\circ \text{C}$ ) innerhalb einer Minute ausgesetzt wurden. Die Nickelschichtdicke betrug  $50 \mu\text{m}$ .

Es wurden dabei Feuchtwässer, die 2 Gew.-% der in den folgenden Beispielen angegebenen Rezepturen enthielten, verwendet.

40 Alle 2,75 Stunden wurde das jeweilige Feuchtwasser erneuert. Am Blech evtl. lose anhängende Beläge wurden entfernt, anschließend wurde das Blech mit destilliertem Wasser und mit Alkohol abgespült, getrocknet und der Gewichtsverlust gegenüber dem unbehandelten Blech bei Raumtemperatur bestimmt.

45

50

55

Tabelle 1

| 5  | Beispiel                                                  | Vergleich |      | Erfindung |      |
|----|-----------------------------------------------------------|-----------|------|-----------|------|
|    |                                                           | 1         | 2    | 3         | 4    |
|    | Polyglykol 400                                            | 2         | 2    | 2         | 2    |
|    | Tolyltriazol                                              | 1         | -    | 1         | 1    |
| 10 | 1 H-Benzotriazol                                          | -         | 1    | -         | -    |
|    | *Citronensäure x 1 H <sub>2</sub> O                       | 7,4       | -    | -         | -    |
|    | Weinsäure                                                 | -         | 5,2  | -         | -    |
|    | Adipinsäure                                               | -         | -    | 5,3       | -    |
| 15 | Benzol-1,2-dicarbonsäure                                  | -         | -    | -         | 5,8  |
|    | i-Propanol                                                | 20        | -    | 20        | 20   |
|    | vollentsalztes Wasser<br>+ NaOH zur Einstellung<br>auf pH | 4,98      | 4,98 | 5,05      | 5,04 |
| 20 | ** ad 100                                                 |           |      |           |      |
|    | 2%ige Verdünnung in<br>dest. Wasser                       | 5,3       | 4,8  | 4,7       | 4,7  |

\*üblicherweise in Feuchtmitteln enthalten (z.B. DE-A  
35 36 485)

Die Bestandteile sind in den Beispielen in Gewichtsteilen angegeben. Die Dicarbonsäuren wurden in vergleichbaren Molmengen eingesetzt.

Der Nickelabtrag (Korrosion) durch Behandlung mit Feuchtwässern der Beispiele 1 bis 4 in Abhängigkeit von der Zeit ist in Figur 1 dargestellt. Aus diesem Diagramm ist überraschend und klar ersichtlich, daß bei Verwendung der üblicherweise in Feuchtwässern enthaltenen Citronensäure, wie auch bei der Weinsäure, (Vergleichsbeispiele 1 und 2; hydroxylierte Carbonsäuren) der Nickelabtrag am Beginn der Einwirkung bereits höher liegt als bei der erfindungsgemäßen Verwendung von Adipin- bzw. Benzol-1,2-dicarbonsäure (Beispiele 3 und 4: nicht hydroxylierte Dicarbonsäuren). Besonders deutlich und überraschend ist die korrosionsinhibierende Wirkung jedoch über einen längeren Zeitraum zu erkennen. Die Korrosion kommt nach kurzer Zeit zum Stillstand, während bei den Vergleichsbeispielen 1 und 2 die Korrosion stetig weiter ansteigt. Die Korrosion der Vergleichsbeispiele 1 und 2 liegt - hochgerechnet auf Tage oder Wochen, wie es für die Praxis zu geschehen hat - gegenüber der Erfindung um Zehnerpotenzen höher.

Beispiele für phosphorsäurehaltige Rezepturen, die zusätzlich korrosionsinhibierend auf Eisen wirken:

Tabelle 2

| Beispiel                                                  | Vergleich |      | Erfindung |
|-----------------------------------------------------------|-----------|------|-----------|
|                                                           | 5         | 6    | 7         |
| Polyglykol 400                                            | 2         | 2    | 2         |
| Tolyltriazol                                              | -         | 1    | 1         |
| 1 H-Benzotriazol                                          | 1         | -    | -         |
| *Citronensäure x 1 H <sub>2</sub> O                       | 7,4       | 7,4  | -         |
| Bernsteinsäure                                            | -         | -    | 4,3       |
| Phosphorsäure 85%ig                                       | 1,5       | 1,5  | 1,5       |
| i-Propanol                                                | 20        | 20   | 20        |
| vollentsalztes Wasser<br>+ NaOH zur Einstellung<br>auf pH | 5,01      | 4,96 | 5,00      |
| 2%ige Verdünnung in<br>vollentsalztem Wasser              | 4,8       | 4,7  | 4,7       |

Die Lösungen der Beispiele 5 bis 7 wurden wie in den Beispielen 1 bis 4 in 2%iger Lösung in destilliertem Wasser für den Korrosionstest eingesetzt. Die erhaltenen Korrosionsergebnisse wurden in Figur 2 zusammengestellt.

Aus diesem Diagramm ist erkennbar, daß zwar der Zusatz von Phosphorsäure die Nickelkorrosion gegenüber den Beispielen 3 und 4 etwas erhöht, daß aber auch hier die Kombination von Tolyltriazol mit der nichthydroxylierten Dicarbonsäure, Bernsteinsäure, einen deutlichen Vorteil gegenüber der Citronensäure hat. Die Korrosion des Nickels kommt auch hier nach einem anfänglichen Abtrag zum Stillstand (Langzeitinhibierung). Bei Kombination von Tolyltriazol mit Citronensäure dagegen findet ein stetig ansteigender Abtrag statt. Dies gilt auch bei Einsatz von 1 H-Benzotriazol. Die Druckeigenschaften der Platten bei Einsatz eines Feuchtmittels gemäß Beispiel 7 sind gut.

Beispiel 8

Fügt man der Rezeptur von Beispiel 7 0,3 Gewichtsteile (Gt) Dioctyldimethylammoniumchlorid zu, so erhält man eine weitere Minderung des Abtrags gemäß dem in Figur 3 gezeigten Diagramm. Der Zusatz zeigt deutlich einen zusätzlichen korrosionshemmenden Effekt. Einen gleichgerichteten Effekt erzielt man auch mit Dibutylammoniumcaprylat.

Beispiel 9

Ein Feuchtmittelkonzentrat gemäß Beispiel 1 mit 5,1 Gt Pimelinsäure oder 3-Methyladipinsäure anstelle von Citronensäure hergestellt und auf pH 5,0 eingestellt, ergibt in 2%iger Verdünnung mit vollentsalztem Wasser eine Nickelabtragskurve entsprechend Figur 1, die auf der Nulllinie verläuft, d.h. es wird kein Nickel abgetragen.

Beispiel 10

Ein Feuchtmittelkonzentrat entsprechend Beispiel 2, jedoch mit 5,7 Gt Aminobernsteinsäure anstelle von Weinsäure hergestellt und auf pH 5 gebracht, wird in 2%iger Verdünnung mit vollentsalztem Wasser auf Korrosion an Nickel wie beschrieben untersucht. Es wurde kein Nickel abgetragen. Die Kurve entspre-

chend Figur 1 verläuft auf der Nulllinie.

Durch die Erfindung werden für die Druckerei-Praxis verbesserte Feuchtmittel erhalten. Sie haben eine sehr gute Pufferkapazität und liefern eine gleichmäßige Feuchtung bei geringem Wasserbedarf. Das Freilaufverhalten ist sehr gut, der Makulaturanfall gering. Es tritt kein Schmier, Kleben oder Schäumen auf. Der Korrosionsschutz für Nickel ist sehr gut, auch die Eisenkorrosion bei Zugaben von Phosphorsäure und/oder Phosphaten ist stark gesenkt.

## Ansprüche

1. Feuchtmittel für den Offsetdruck enthaltend viskositätsregulierende Hydrophilierungsmittel, Puffersubstanzen und gegebenenfalls Lösungsvermittler, Netzmittel, Entschäumer und Biocide, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus wenigstens einem Triazol und wenigstens einer nicht hydroxylierten Dicarbonsäure und gegebenenfalls deren Salze enthält.

2. Feuchtmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens ein substituiertes Triazol enthält.

3. Feuchtmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein aromatisch substituiertes Triazol enthält.

4. Feuchtmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mit Elektronendonatoren substituiertes aromatisches Triazol enthält.

5. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Triazol 1 H-Benzotriazol oder Tolyltriazol enthält.

6. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dicarbonsäure vorzugsweise eine gesättigte Säure mit 4 bis 10 C-Atomen und gegebenenfalls Salze dieser Säuren enthält.

7. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Dicarbonsäure eine Aminodicarbonsäure und/oder eine verzweigte Dicarbonsäure enthält.

8. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es als Triazol wenigstens Tolyltriazol und als Dicarbonsäure wenigstens Adipinsäure, 3-Methyladipinsäure, Benzol-1,2-dicarbonsäure, Bernsteinsäure, Aminobernsteinsäure oder Pimelinsäure enthält.

9. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es einen Lösungsvermittler enthält.

10. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens ein Ammoniumsalz der allgemeinen Formel  $R_nH_mN^+X^-$  enthält, wobei n 1-4, m 0-3, (n+m) 4 und R Alkyl und/oder Aryl, vorzugsweise Alkyl, ist.

11. Feuchtmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens ein Ammoniumsalz mit einem Anion einer Carbonsäure enthält.

12. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es wenigstens einen Korrosionsinhibitor für Eisen, insbesondere Phosphorsäuren, wie Orthophosphorsäure oder Polyphosphorsäure und/oder deren Salze, enthält.

13. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Triazol zu Dicarbonsäure 2:1 bis 1:20, vorzugsweise 1:1 bis 1:10, beträgt.

14. Feuchtmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es als Puffer wenigstens ein Salz einer schwachen, bevorzugt organischen Säure mit einer bevorzugten Dissoziationskonstante zwischen  $5 \cdot 10^{-4}$  und  $8 \cdot 10^{-5}$  in der ersten Stufe und einer starken Base enthält.

15. Feuchtwasser für Offsetdruckmaschinen, enthaltend 0,5 bis 5,0 % des Feuchtmittels nach den Ansprüchen 1 bis 14.

Fig. 1

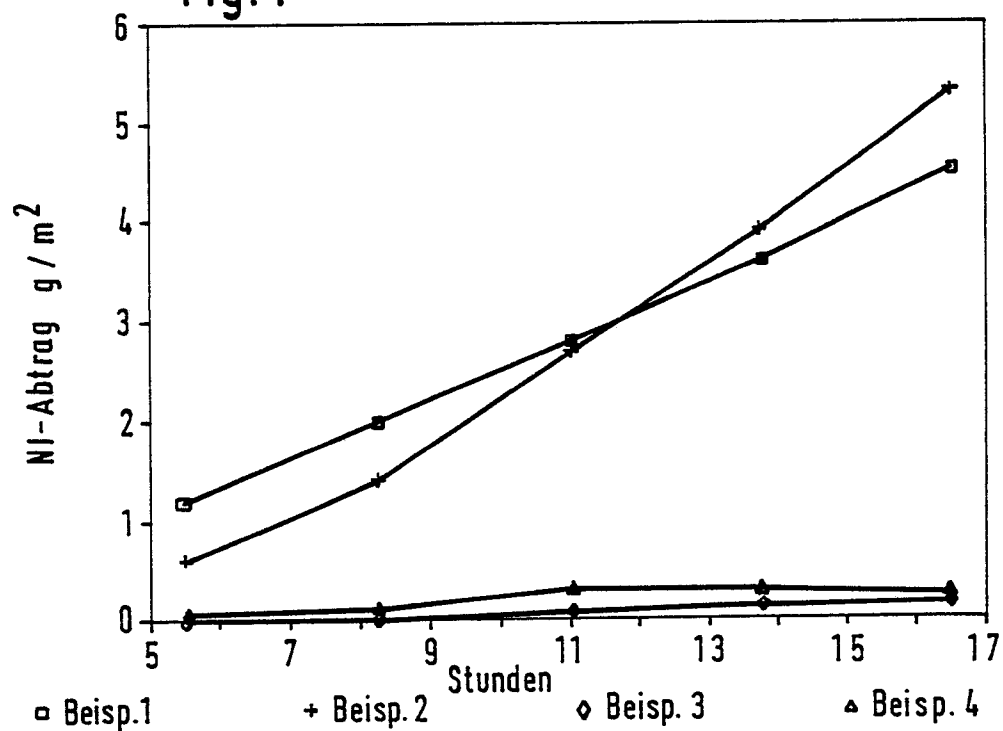


Fig. 2

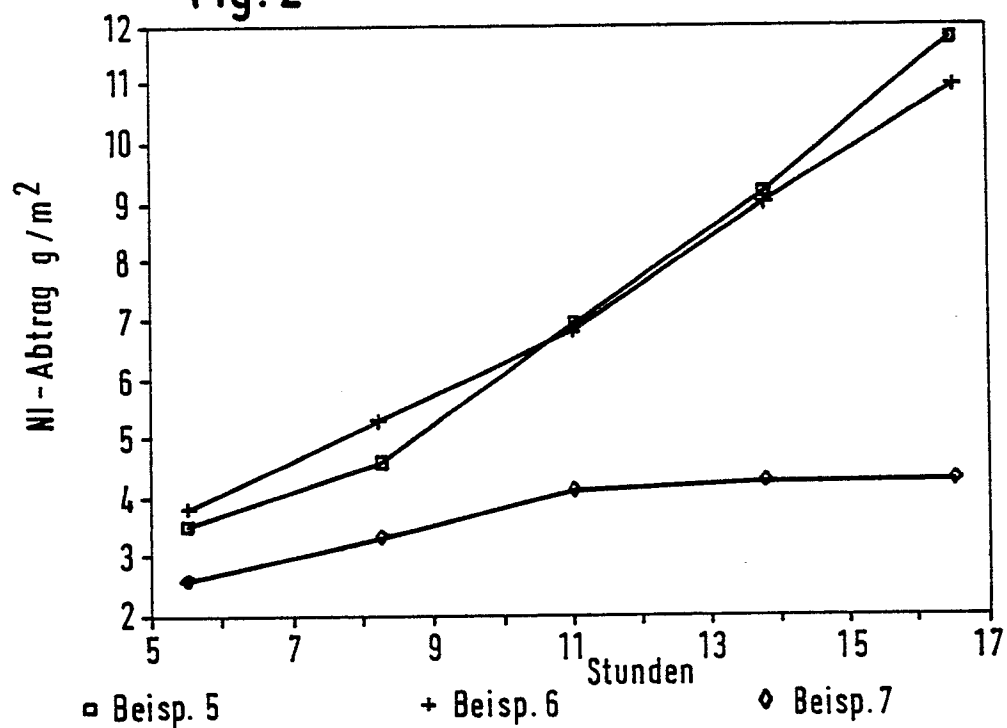


Fig. 3

