



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 438 A1

4(51) C 09 D 5/48

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

|      |                                                                                                |      |          |      |          |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------|------|----------|
| (21) | WP C 09 D / 318 531 3                                                                          | (22) | 01.08.88 | (44) | 20.12.89 |
| (71) | VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD                                           |      |          |      |          |
| (72) | Baumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Gebauer, Manfred, Dr. Dipl.-Chem.; Stark, Wolfgang, DD |      |          |      |          |
| (54) | Korrekturmittel zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen                                          |      |          |      |          |

(55) Korrekturmittel Abdecken, Zeichen falsch gesetzt, Dispersionsstabilität, Langzeitgebrauch, Masterbatch, Schmelzhomogenisierung, Bindemittel, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Abdeckmittelgemisch, Lösungsmittel, Calciumstearat

(57) Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Korrekturmittels mit verbesserter Dispersionsstabilität in Langzeitgebrauch. Das Korrekturmittel besteht aus 20 bis 40 Ma.-% eines über Schmelzhomogenisierung hergestellten Masterbatches, der 20 bis 27 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 25 bis 35 Ma.-% und einer mittleren zahlenmäßigen Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 1500 bis 3000 g/Mol als Bindemittel und 72 bis 80 Ma.-% eines Abdeckmittelgemisches, vorzugsweise Titandioxid und Kaolin, enthält, und aus 80 bis 60 Ma.-% eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Ethylacetat, wobei erfindungsgemäß in dem Masterbatch 0,5 bis 1,5 Ma.-% eines Erdalkalisteirates, vorzugsweise Calciumstearat enthalten sind.

## Patentansprüche:

1. Korrekturmittel zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen auf Basis von 20 bis 40 Ma.-% eines über Schmelzehmogenisierung hergestellten Masterbatches, der 20 bis 27 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 25 bis 35 Ma.-% und einer mittleren zahlenmäßigen Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 1500 bis 3000 g/Mol als Bindemittel und 72 bis 80 Ma.-% eines Abdeckmittels oder Abdeckmittelgemisches, vorzugsweise Titandioxid und Kaolin, enthält und von 80 bis 60 Ma.-% eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Ethylacetat, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Masterbatch 0,5 bis 1,5 Ma.-% eines Erdalkalistearates enthalten sind.
2. Korrekturmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Masterbatch als Erdalkalistearat Calciumstearat enthalten ist.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße Korrekturmittel eignet sich zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen. Unter Zeichen werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung ganz allgemein falsch getippte Buchstaben, Wörter oder ganze Sätze verstanden. Auch für handschriftliche Markierungen und dergleichen sowie gedruckte Zeichen eignet sich die vorliegende Erfindung.

## Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Falsch angebrachte Zeichen lassen sich durch Abkratzen oder Radieren entfernen.

Diese Methode erfordert viel Zeit und führt zumeist dazu, daß die Papierunterlage oberflächlich zerstört oder zerrissen wird. Aus diesem Grunde ist man dazu übergegangen, falsch angebrachte Zeichen abzudrucken und diese Stelle erneut zu beschriften. Es sind eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die entweder darauf beruhen, daß eine Masse auf fester Basis oder eine Abdeckflüssigkeit an der Stelle aufgebracht wird.

Die sogenannten Korrekturblättchen bestehen aus einer Trägerfolie, auf die eine Abdeckmasse aufgebracht wurde. Die Abdeckmasse enthält zu etwa 90 bis 95 % Abdeckpigment und der Rest sind Bindemittel. Als Pigment eignen sich Titandioxid, Magnesiumsilikate oder andere anorganische Weißpigmente.

Heute finden als Korrekturmittel vielfach Abdeckflüssigkeiten Verwendung.

Bei den Abdeckflüssigkeiten sind zwei Richtungen beschritten worden. Zum einen bestehen sie aus einer Lösung von Polymeren in organischen Lösungsmitteln und zum anderen aus wäßrigen Dispersionen.

So sind aus den Patentschriften SU-PS 540897, SU-PS 552346 und DE-PS 2745735 Korrekturmittel auf Basis wäßriger

Dispersionen bekannt, die im wesentlichen

- polymere Bindemittel (z. B. Polymethacrylatemulsionen, Polyvinylacetatemulsionen oder Polyvinylacetat-Maleinsäure-di-n-butylester-Copolymere),
- Netzmittel auf Basis von Polyphosphaten oder polymeren Acrylaten,
- Stabilisatoren und/oder Schönungsfarbstoffe,
- Schutzkolloide, z. B. Cellulosederivate und
- Abdeckmittel, z. B. Titandioxid, Talkum, usw.

enthalten. Die Korrekturmittel auf wäßriger Basis haben aber den Nachteil, daß sich wegen der Löslichkeitseigenschaften keine ausreichende Konzentration des Abdeckpigmentes und des Bindemittels erzielen läßt. Dadurch haben Korrekturmittel dieser Art nicht die ausreichende Deckkraft. Ein weiterer Nachteil liegt darin, daß die Trocknungszeiten zu hoch sind.

Die DE-OS 2823381 beschreibt eine Korrekturzusammensetzung, die ein filmbildendes Bindemittelmateriale, ein opakes Pigment und ein flüchtiges, organisches Lösungsmittel für das Bindemittel enthält. Als Bindemittel wird Celluloseether eingesetzt und als flüchtiges, organisches Lösungsmittel ein Gemisch aus Methylchloroform und Perchlorethylen.

Daneben können Weichmacher und Netzmittel für das Pigment eingesetzt werden.

Bei den vorgeschlagenen Lösungen kommt es aber zu einer zu geringen Filmbildung durch das Bindemittel. Nachteilig ist weiterhin, daß es oft zum Ausbluten der zu korrigierenden Stellen kommt.

Ein weiterer Nachteil ist, daß die Lösungen nicht stabil genug sind, so daß das Bindemittel zum Koagulieren neigt, und sich am Boden des Gefäßes absetzt und dann nicht mehr aufrührbar ist. Dadurch werden die Korrekturflüssigkeiten nach kurzer Zeit unbrauchbar. Nachteilig ist auch, daß derartige Dispersionen während der Lagerung in Fläschchen, bei denen im Verschluß ein Pinsel angebracht ist, um den Pinsel einen abgesetzten „Kuchen“ (gelartiges Filtrat) bilden und dadurch die Pinselhaare unbrauchbar machen. Die bekannten Korrekturmittel haben außerdem den Nachteil, daß sie zu stark glänzen, wodurch die korrigierte Stelle besonders auffällig erscheint.

Es sind weiterhin aus den Patentschriften DD-PS 254586 und DD-PS 254585 Korrekturmittel bekannt, bei denen als Bindemittel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere eingesetzt werden und wobei vorzugsweise aus dem Bindemittel und dem Abdeckmittel bzw. Abdeckmittelgemisch über eine Schmelzehmogenisierung ein Masterbatch hergestellt wird, der dann in einem geeigneten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst wird.

- Nachteilig ist dabei, daß die Korrekturmittel gewisse Qualitätschwankungen bezüglich der Homogenität der Dispersion zeigen, so daß es in einigen Fällen beim Langzeitgebrauch zu Absetzerscheinungen kommt. Zur Verbesserung dieses Problems wird in der Patentschrift DD-PS 254584 vorgeschlagen, als Bindemittel ein Ethylen-Vinylacetat-Vinylalkohol-Terpolymere einzusetzen. Durch die teilweise Verseifung der Vinylacetateinheiten wird zwar eine gewisse Verbesserung der Dispergierbarkeit erreicht, aber gleichzeitig geht die Löslichkeit der Produkte zurück.

## Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung einer Korrekturflüssigkeit zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen, die eine ausreichende Deckkraft besitzt, damit das korrigierte Zeichen nicht wieder durchscheint, die Übertippbarkeit mit dem neuen Zeichen gut ist und die Korrekturschicht nicht von der Korrekturstelle abblättert. Die erfindungsgemäße Korrekturflüssigkeit soll eine verbesserte Dispersionsstabilität aufweisen, so daß es auch nach Langzeitlagerung beim Gebrauch zu keinen Qualitätsbeeinträchtigungen kommt.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, unter Verwendung von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren eine solche Korrekturmittelzusammensetzung zu entwickeln, die auch nach längerem Nichtgebrauch über eine ausreichende Dispersionsstabilität verfügt.

Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Korrekturmittel zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen auf Basis von 20 bis 40 Ma.-% eines über Schmelzhomogenisierung hergestellten Masterbatches, der 20 bis 27 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 25 bis 35 Ma.-% und einer mittleren zahlenmäßigen Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 1500 bis 3000 g/Mol als Bindemittel und 72 bis 80 Ma.-% eines Abdeckmittels oder Abdeckmittelgemisches, vorzugsweise Titandioxid und Kaolin, enthält, und von 80 bis 60 Ma.-% eines organischen Lösungsmittels, vorzugsweise Ethylacetat, wobei erfindungsgemäß in dem Masterbatch 0,5 bis 1,5 Ma.-% eines Erdalkalistearates, vorzugsweise Calciumstearat, enthalten sind.

Die Herstellung des erfindungsgemäßen Korrekturmittels erfolgt in zwei Schritten, wobei

1. der Masterbatch in Gegenwart von 0,5 bis 1,5 Ma.-% des Erdalkalistearates hergestellt und
2. der Masterbatch in dem Lösungsmittel gelöst bzw. dispergiert wird.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert:

## Ausführungsbeispiele

Im ersten Schritt wurde in einem Brabender-Plastographen über eine Schmelzhomogenisierung ein Masterbatch in den erfindungsgemäßen Bereichen hergestellt. Im zweiten Schritt wurde dieser Masterbatch in einem temperierbaren Behälter unter Rühren in dem Lösungsmittel gelöst bzw. dispergiert.

### Beispiel 1

Der Masterbatch bestand aus 20 Ma.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymerem mit 30,4 Ma.-% Vinylacetat und einer mittleren Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 2260 g/Mol, aus 79,5 Ma.-% eines Abdeckmittelgemisches (50 Ma.-% Titandioxid und 29,5 Ma.-% Kaolin) und aus 0,5 Ma.-% Calciumstearat. Der Masterbatch wurde in Ethylacetat gelöst bzw. dispergiert, bei einem Verhältnis von 20 Ma.-% Masterbatch zu 80 Ma.-% Lösungsmittel. Die Korrekturflüssigkeit wurde in Fläschchen abgefüllt, in deren Verschluß ein Pinsel angebracht war.

Das Korrekturmittel wurde zur Korrektur falsch gesetzter Zeichen mit und ohne nachträglichem Überschreiben mit neuen Zeichen verwendet.

Die Abdeckkraft war gut und das nachträgliche Überschreiben brachte gute, exakte Konturen.

Die Klebrigkeit der Abdeckung wurde in Abwandlung des Wattebauschtestes zur Bestimmung der Klebrigkeit von Fußbodenpflegemitteln nach Chem. Industrie, Augsburg, Jhg. 1968, vom 17.8.1972, mit dem modifizierten Gerät nach Dr. von Rosenberg ermittelt.

Zur Messung wurde ein gleichmäßig verteilter kleiner Wattebausch (etwa 0,05 g Polierwatte), der vorher mindestens 24 h bei Normalklima lagerte, mit dem 0,5 kg schweren Stempel von 1,0 cm<sup>2</sup> Auflagefläche unter 5 kg zusätzlicher Belastung 15 Minuten auf die zu prüfende Korrekturstelle gedrückt. Das Aufsetzen des 5 kg Gewichtes erfolgt langsam, ohne zusätzliche Belastung.

Nach 15 Minuten wurde entlastet und die Entfernbarkeit des Wattebauschs beurteilt. Der Wattebausch fällt beim Kippen des Bogens um 90° und leichtem Anstoßen ab, was der Einstufung „sehr gut“ entspricht. Die Elastizitätsprüfung erfolgt in Abwandlung der von Fußbodenpflegemitteln nach Chem. Industrie, Augsburg, Jhg. 1968, vom 17.8.1972. Dazu wurde das korrigierte Papier 48 h bei Normalklima gelagert. Darauf der A4-Bogen zweimal in Querrichtung über ein 2"-Rohr gebogen, so daß die beiden Papierenden parallel zueinander standen, wobei die korrigierte Fläche nach außen weisen muß. Die Einschätzung erfolgte gemäß der vorgeschlagenen Bewertung (sehr gut: keine Einwirkung; gut: Trübung, Haarrisse; schlecht: starke Risse, oder Abplatzen).

Es zeigt sich an den korrigierten Stellen keine Einwirkung, das heißt, sie war sehr gut.

Die Korrekturflüssigkeit wurde über drei Monate ohne Bewegung gelagert und danach wiederholt zur Korrektur eingesetzt. Es zeigte sich, daß auch bei längerer Lagerzeit eine gute Dispersionsstabilität und Verstreichbarkeit erhalten bleibt.

### Beispiel 2

Der Masterbatch bestand aus 25,5 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit 25,4 Ma.-% Vinylacetat und einer mittleren Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 1560 g/Mol, aus 73,0 Ma.-% eines Abdeckmittelgemisches (50 Ma.-% Titandioxid und 23 Ma.-% Kaolin) und aus 1,5 Ma.-% Calciumstearat. Der Masterbatch wurde in Ethylacetat gelöst bzw. dispergiert, bei einem Verhältnis von 31 Ma.-% Masterbatch und 69 Ma.-% Lösungsmittel. Die Prüfung erfolgte analog Beispiel 1. Es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

### Beispiel 3

Der Masterbatch bestand aus 27 Ma.-% Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 34,8 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ( $\bar{M}_n$ ) von 2980 g/Mol, aus 72 Ma.-% eines Abdeckmittelgemisches (50 Ma.-% Titandioxid und 22 Ma.-% Kaolin) und aus 1,0 Ma.-% Calciumstearat. Der Masterbatch wurde in Ethylacetat gelöst bzw. dispergiert, bei einem Verhältnis von 40 Ma.-% Masterbatch und 60 Ma.-% Lösungsmittel.

Die Prüfung erfolgt analog Beispiel 1. Es wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Vergleichsbeispiel

Es wurde analog DD-PS 254584, Beispiel 1, verfahren.

Das erhaltene Korrekturmittel wurde im Langzeitbetrieb mit dem erfindungsgemäßen Korrekturmittel verglichen.

Das Vergleichsmittel zeigte bereits nach 4 Wochen eine geringere Dispersionsstabilität gegenüber dem erfindungsgemäßen Korrekturmittel.

Auch ein nachträglicher Zusatz von 0,5 bis 1,5 Ma.-% Calciumstearat, bezogen auf den Masterbatch-Anteil in DD-PS 254584 zu dem Korrekturmittel brachte keine wesentliche Verbesserung.