



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 274 439 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 / 318 533 8	(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)	Streichfähiges Weißpigment zum Abdecken falscher Schriftzeichen
------	--

(55) Weißpigment streichfähig, Schriftzeichen falsch, Abdecken, Bindemittel, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Abdeckmittel, Titandioxid, Kaolin, Korngrößenverteilung, Aufhellvermögen, Deckvermögen

(57) Die Erfindung betrifft ein streichfähiges Weißpigment zum Abdecken falscher Schriftzeichen. Ziel ist ein streichfähiges Weißpigment mit erhöhtem Aufhell- und Deckvermögen. Das Produkt enthält neben einem Lösungsmittel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere mit 22 bis 38 Ma.-% Vinylacetat und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 1500 bis 3000 g/mol als Bindemittel. Als Abdeckmittel wird eine Kombination aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin im Verhältnis 3:1 bis 1:1 eingesetzt. Erfindungsgemäß wird ein Kaolin mit einer Korngrößenverteilung der Teilchen von 0,5 bis 1,5 Ma.-% mit 250–500 µm, 14 bis 16 Ma.-% mit 100–250 µm, 55 bis 70 Ma.-% mit 50–100 µm und 15 bis 30 Ma.-% mit < 50 µm eingesetzt. Das streichfähige Weißpigment hat ein verbessertes Aufhell- und Deckvermögen.

Patentanspruch:

Streichfähiges Weißpigment zum Abdecken falscher Schriftzeichen auf Basis von 60 bis 40 Ma.-% eines über Schmelzhomogenisierung hergestellten Masterbatches aus Bindemittel und einem Abdeckmittelgemisch im Verhältnis 1,5 bis 2:2,5 bis 4, wobei das Bindemittel ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 22 bis 38 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 1500 bis 3000 g/Mol ist und das Abdeckmittelgemisch aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin im Verhältnis 3:1 bis 1:1 besteht, und von 40 bis 60 Ma.-% eines organischen Lösungs- bzw. Dispergiermittels, vorzugsweise Ethylacetat, dadurch gekennzeichnet, daß das im Abdeckmittelgemisch enthaltene Kaolin eine Korngrößenverteilung von 0,5 bis 1,5 Ma.-% mit 250–500 µm, 14 bis 16 Ma.-% mit 100–250 µm, 55 bis 70 Ma.-% mit 50–100 µm und 15 bis 30 Ma.-% mit < 50 µm Teilchendurchmesser aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Das erfindungsgemäße streichfähige Weißpigment 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 abzudecken und diese Stelle neuerlich 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. Es versteht sich von selbst, daß solche Korrekturblättchen die Neigung haben, die Abdeckmasse abzubrockeln oder anzuschmieren, so daß ungewollte Verschmutzungen sowohl der Hände als auch der Schreibmaschine die Folge sind.

Korrekturstreifen werden in der Weise gehandhabt, daß sie auf die zu korrigierende Stelle des Schreibbogens mit der Schichtseite (Abdeckmasse) gelegt werden und anschließend tippt man nochmals mit dem falsch gesetzten Buchstaben darüber. Man erzielt somit zwar eine konturengetreue Abdeckung des falsch gesetzten Zeichens, kann jedoch großflächige Markierungen nicht korrigieren. Die neu gesetzten Buchstaben sind dabei in vielen Fällen nicht mehr sehr konturengetreu zu erzeugen.

Auf den Durchschlägen muß jedoch weiterhin abgekratzt oder radiert werden.

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 beispielsweise 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. Polyvinylacetatemulsionen, Polymethacrylatemulsionen 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, Talk
- enthalten.

Die Korrekturmittel auf wäßriger Basis haben den Nachteil, daß sich wegen der Löslichkeitseigenschaften keine ausreichende Konzentration des Abdeckpigmentes und des Bindemittels erzielen läßt. Dadurch haben Korrekturflüssigkeiten 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 Bindemittelmaterial, ein opakes Pigment und ein flüchtiges, organisches Lösungsmittel für das Bindemittel enthält. Als Bindemittel wird Celluloseether eingesetzt und als flüchtiges, organisches Lösungsmittel ein Gemisch von 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 Farbe kommt. Ein weiterer Nachteil ist, daß die Dispersionen 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 Verschuß ein Pinsel angebracht ist, um den Pinsel einen abgesetzten „Kuchen“ (gelartiges Filtrat) bilden und dadurch die Pinselhaare unbrauchbar machen. Es ist weiterhin bekannt, daß man nicht mehr ein einzelnes Abdeckmittel einsetzt, sondern auch Abdeckmittelgemische, z. B. Titandioxid und Kaolin. So sind aus den Patentschriften DD-PS 254586 und DD-PS 254585 Korrekturmittel bekannt, bei denen als Bindemittel Ethylen-Vinylacetat-Copolymere verschiedenen Vinylacetatgehaltes und verschiedener Molmassen und als Abdeckmittel Kombinationen aus Titandioxid und Kaolin eingesetzt werden.

Obwohl Korrekturmittel dieser Zusammensetzung bereits ansprechende Eigenschaften aufweisen, reicht in einigen Anwendungsbereichen das optische Aufhell- und Deckvermögen noch nicht aus.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Entwicklung eines streichfähigen Weißpigmentes zum Abdecken falscher Schriftzeichen, das ein hohes Aufhell- und Deckvermögen aufweist, ohne Erhöhung der Pigmentkonzentration.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, für die Kombination, welche Ethylen-Vinylacetat-Copolymere als Bindemittel enthalten soll, eine solche Zusammensetzung zu finden, die ihr ein hohes Aufhell- und Deckvermögen verleiht. Die Aufgabe wurde gelöst durch ein streichfähiges Weißpigment zum Abdecken falscher Schriftzeichen auf Basis von 60 bis 40 Ma.-% eines über Schmelzeshomogenisierung hergestellten Masterbatches aus Bindemittel und Abdeckmittelgemisch im Verhältnis 1,5 bis 2:2,5 bis 4, wobei das Bindemittel ein Ethylen-Vinylacetat-Copolymeres mit einem Vinylacetatgehalt von 22 bis 38 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 1500 bis 3000 g/Mol ist und das Abdeckmittelgemisch aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin im Verhältnis 3:1 bis 1:1 besteht, und von 40 bis 60 Ma.-% eines organischen Lösungs- bzw. Dispergiemittels, vorzugsweise Ethylacetat, wobei erfindungsgemäß das im Abdeckmittelgemisch enthaltene Kaolin eine Korngrößenverteilung von 0,5 bis 1,5 Ma.-% mit 250–500 µm, 14 bis 16 Ma.-% mit 100–250 µm, von 55 bis 70 Ma.-% und 50–100 µm und von 15 bis 30 Ma.-% mit < 50 µm Teilchengröße aufweist.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Es wurde über eine Schmelzeshomogenisierung ein Masterbatch aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 22,2 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 1560 g/Mol und einer Mischung aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin der Korngrößenverteilung 0,5 Ma.-% mit 250–500 µm, 14,2 Ma.-% mit 100–250 µm, 70 Ma.-% mit 50–100 µm und 15,3 Ma.-% mit < 50 µm Teilchendurchmesser hergestellt. Das Masseverhältnis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zu Abdeckmittelgemisch (TiO_2 /Kaolin) betrug 2:3. Das Masseverhältnis TiO_2 zu Kaolin betrug 3:1. Das Kornspektrum des Kaolins wurde durch Sieben aus handelsüblichen Kaolin erhalten. Die oben angeführten Teilchengrößen entsprechen den Siebgrößen. Von dem Masterbatch (Bindemittel und Abdeckmittelgemisch) wurden 50 Ma.-% in 50 Ma.-% Ethylacetat als Lösungsmittel/Dispergiemittel durch Rühren gelöst bzw. dispergiert.

Das so hergestellte, streichfähige Weißpigment wurde in 12-ml-Fläschchen abgefüllt, in deren Verschuß ein Pinsel angebracht war. Es wurde zur Korrektur falsch gesetzter Schreibmaschinenzeichen eingesetzt. Das überstrichene, falsche Zeichen war weder in der Draufsicht, bei Gegenlicht noch seitlich zu sehen und es ließ sich gut überschreiben.

Beispiel 2

Es wurde über eine Schmelzeshomogenisierung ein Masterbatch aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 30,6 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 2280 g/Mol und einer Mischung aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin der Korngrößenverteilung 1,2 Ma.-% mit 250–500 µm, 15,2 Ma.-% mit 100–250 µm, 55,1 Ma.-% mit 50–100 µm und 28,5 Ma.-% mit < 50 µm Teilchendurchmesser hergestellt.

Das Masseverhältnis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zu Abdeckmittelgemisch (TiO_2 /Kaolin) betrug 2:4. Das Masseverhältnis TiO_2 zu Kaolin betrug 2:1.

Von dem Bindemittel-Abdeckmittel-Gemisch wurden 60 Ma.-% in 40 Ma.-% Lösungsmittel/Dispergiemittel (Ethylacetat) gelöst bzw. dispergiert.

Die Konfektionierung erfolgte analog Beispiel 1. Die Ergebnisse entsprechen denen des Beispiels 1.

Beispiel 3

Es wurde über eine Schmelzeshomogenisierung ein Masterbatch aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 37,8 Ma.-% und einer mittleren Molmasse ($\bar{M}_n$) von 2960 g/Mol und einer Mischung aus Titandioxid vom Rutil-Typ und Kaolin der Korngrößenverteilung 1,5 Ma.-% mit 250–500 µm, 16 Ma.-% mit 100–250 µm, 64,5 Ma.-% mit 50–100 µm und 18 Ma.-% mit < 50 µm Teilchendurchmesser hergestellt.

Das Masseverhältnis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren zu Abdeckmittelgemisch (TiO_2 /Kaolin) betrug 1,5:2,5. Das Masseverhältnis von TiO_2 zu Kaolin betrug 1:1.

Von dem Bindemittel-Abdeckmittel-Gemisch wurden 40 Ma.-% in 60 Ma.-% Lösungsmittel/Dispergiemittel (Ethylacetat) gelöst bzw. dispergiert.

Die Konfektionierung erfolgte analog Beispiel 1.

Die Ergebnisse entsprechen denen des Beispiels 1.

Vergleichsbeispiel

Es wurde analog Beispiel 3 gearbeitet. Zum Unterschied wurde ein handelsübliches Kaolin der Korngrößenverteilung 1,8 Ma.-% mit 750–1000 µm, 2,7 Ma.-% 500–750 µm, 3,5 Ma.-% 250–500 µm, 15,1 Ma.-% 100–250 µm, 57,9 Ma.-% 50–100 µm und 19,0 Ma.-% mit < 50 µm Teilchendurchmesser eingesetzt.

Die Konfektionierung erfolgte analog Beispiel 1. Das so hergestellte Weißpigment war schlechter streichfähig. Das überstrichene Schriftzeichen war beim einmaligen Überstreichen noch deutlich erkennbar. Bei einem nochmaligen Überstreichen bildeten sich lanzettförmige Fehlstellen, die zu Oberflächenunebenheiten führten und ein schlechtes Schriftbild beim Übertippen zeigten.