



SCHWEIZERISCHE EidGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 685 393 A5

(51) Int. Cl.⁶: C 09 D 10/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) **PATENT SCHRIFT** A5

(21) Gesuchsnummer: 3836/92

(22) Anmeldungsdatum: 16.12.1992

(24) Patent erteilt: 30.06.1995

(45) Patentschrift
veröffentlicht: 30.06.1995

(73) Inhaber:
Kores Holding Zug AG, Zug

(72) Erfinder:
Koreska, Peter, Wien (AT)

(74) Vertreter:
Dr. Kurt F. Büchel, Patentanwalt, Triesen (LI)

(54) **Zusammensetzung zum festen Abdecken von Schreibfehlern auf Papier, sowie Stift mit einer solchen Zusammensetzung.**

(57) Die Zusammensetzung, die insbesondere zum festen Abdecken von Schreibfehlern auf Papier vorgesehen ist, enthält a) 5–40 Gew.-% thermoplastischen Kunstharz; b) 10–70 Gew.-% Pigment; c) 5–20 Gew.-% ein- oder mehrwertige Alkohole; d) 5–30 Gew.-% Trägermaterialgemisch, das aus (i) einer Fettsäure mit 12 bis 32 Kohlenstoffatomen oder einem Salz einer Fettsäure und (ii) einem Polyolefinwachs und/oder einem Esterwachs besteht; sowie e) 0–10 Gew.-% Zusätze, wobei die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist und bei 90°C eine Viskosität zwischen 100 und 150 cPa.s aufweist.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die insbesondere zum festen Abdecken von Schreibfehlern auf Papier vorgesehen ist, sowie einen Stift mit einer solchen Zusammensetzung.

5 Schreibfehler werden herkömmlich so korrigiert, dass auf den Fehler mit Pinsel, Schwamm oder pelzartig beflockter Bürste eine Flüssigkeit mit einem abdeckenden Weisspigment aufgetragen wird. Flüssigkeit und Auftragsmittel (Pinsel, Schwamm oder Bürste) werden zumeist als Verpackungseinheit angeboten. Bei der Applikation können Flüssigkeiten jedoch zu Tropfen zusammenfließen, bspw. an der Unterseite des Auftragsmittels, und beim Auftragen unkontrolliert auf das Papier übergehen. Dann kommt es zu den typisch hässlichen «Korrekturhügeln», die nur langsam trocknen und schwer überschreibbar sind. Auch das Abstreifen überschüssigen Korrekturmittels bspw. am Behälterrand ist problematisch, da es dort schnell verhärtet, und bei einem neuerlichen Abstreifen werden Pigmentklümpchen oder stark verdickte Flüssigkeit mitgenommen, so dass auch der Auftrag inhomogen wird.

10 Flüssige Korrekturmittel benötigen zumeist umweltbelastende Lösungs- und Suspendiermittel. Trotzdem neigen die Festbestandteile zur Sedimentation, so dass flüssige Mittel nur eine beschränkte Lagerfähigkeit besitzen. Die Lösungsmittel führen auch vielfach zu einem Lösen der Tinten- oder Tonerfarbstoffe am Korrekturbereich. Ein sauberes Abdecken ist dann nicht möglich, weil entweder die Farbstoffe die Abdeckmasse selbst anfärben oder verschmieren. Auch tragen sogenannte Reaktionspapiere, wie Durchschreibe- und Thermopapiere, eine ölhaltige Farbentwicklerschicht, die bei herkömmlichen flüssigen Korrekturmitteln aktiviert werden kann.

20 Ein Ersatz zu flüssigen Korrekturmitteln sind Stifte mit einer festen pigmenthaltigen Masse. Die Abdeckmasse wird hierbei auf den Korrekturbereich abgerieben. Bei dieser Applikationsform ist problematisch, dass entweder die abgeriebene Masse nicht gut genug auf dem Papier haftet (JP 7 532 040; JP 89 298 704) oder die Korrekturmasse sich nicht gleichmässig abreiben lässt. Die JP 63 199 777 offenbart eine abreibbare und haftende Abdeckmasse, die im wesentlichen aus Weissm Pigment, wachshaltigem Trägermaterial sowie einem Binder aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer besteht.

30 Diese Abdeckmasse besitzt den Nachteil, dass sie sich bereits nach kurzer Zeit nicht mehr gleichmässig und deckend auf das Papier auftragen lässt. Die durch Abrieb erzeugte Abdeckfläche wird dann ungleichmässig und schlecht überschreibbar, da kein konstanter Tintenabfluss oder Bleistiftabrieb mehr zustande kommt.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung, eine Zusammensetzung, insbesondere eine Abdeckmasse für die feste Applikation zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile des Standes der Technik überwindet. Die zu schaffende Abdeck- oder Korrekturmasse soll leicht – ohne grossen Druck – und gleichmässig auf den Korrekturbereich abgerieben werden können, dann eine schöne nicht-glänzende Oberfläche hinterlassen, gut überschreibbar sein und sich zu Papier, Farb-(entwickler)-schichten, Tinten- und Tonerfarbstoffen neutral verhalten.

40 Diese Aufgabe wird durch eine Zusammensetzung, insbesondere eine Abdeckmasse, die den Merkmalen des Anspruchs 1 entsprechend vorliegt, gelöst.

Die vorstehende Zusammensetzung besitzt den Vorteil, dass trotz des thermoplastischen Kunstharnetzes, das für die Anhaftung der Pigmente am Papier notwendig ist, die Abdeckmasse nicht altert, versprödet oder sich nachverfestigt, so dass sie stets gleichmässig auf den Korrekturbereich abgerieben werden kann. Diese Alterungsbeständigkeit wird im wesentlichen durch die Kombination eines ein- oder mehrwertigen Alkohols mit einem Trägermaterialgemisch aus einer mittleren Fettsäure und einem Polyolefin und/oder Esterwachs erreicht. Die neue Abdeckmasse überwindet somit die Nachteile des Standes der Technik. Sie ist universell einsetzbar, insbesondere eignet sie sich auch zum Abdecken bei Durchschreibe-, Fax- und Xeroxpapieren.

50 Besonders bevorzugt ist eine Kombination von Stearinsäure oder Salz der Stearinsäure (im Trägermaterial) und Glycerin, da die Korrekturmasse dann auch bei geöffnetem Stift an der Oberfläche stets feucht und «frisch» bleibt. Denn ist die Masse erst oberflächlich angetrocknet oder verhärtet, so kann sie nur noch schlecht oder ungleichmässig auf das Papier abgerieben werden.

60 Wird das Stearat durch eine ähnliche oder andere Komponente substituiert, so kann Glycerin allein das Austrocknen an der Oberfläche nicht verhindern. Wird hingegen das Glycerin durch einen höheren Alkohol oder ein Lösungsmittel mit höherer Verdunstungszahl substituiert, so kann auch das Stearat die Masse nicht vor einem oberflächlichen Austrocknen völlig bewahren. Stearat und Glycerin wirken also unerwartet vorteilhaft zusammen. Es wird vermutet, dass Glycerin und Stearinsäure tertiäre Strukturen bilden, die ein Verflüchtigen des Glycerins verhindern.

Der Anteil des ein- oder mehrwertigen Alkohols in der Abdeckmasse liegt bei anderen ein- oder mehrwertigen Alkoholen je nach Verdunstungszahl zwischen 5 und 20 Gew.-%; Glycerin wird vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 15 Gew.-% der Abdeckmasse zugefügt. Geeignete ein- und mehrwertige Alkohole sind Isopropanol, Isobutanol, Glykol, Polyalkylenglycol, insbesondere Polyethylenglykol, Trimethylolpropan, Zuckeralkohole, insbesondere Sorbit, Pentaerythrit etc., sowie Mischungen davon, wobei lösungsschwache Alkohole bevorzugt sind.

65 Das Verhältnis von Stearat oder Fettsäure zu Polyolefinwachs, insbesondere Polyethylenwachs, liegt vorzugsweise bei 1:1, denn ein höherer Wachsanteil würde die Schmelzviskosität erheblich erhöhen

und eine grosstechnische Herstellung im Produktionsmassstab unmöglich machen. Andererseits haben Versuchsreihen gezeigt, dass das optimale Verhältnis von Stearat zu Esterwachs etwa 1:2 beträgt.

Da das Wachs im wesentlichen zur Dispersion des Pigments und als abreibbarer Träger dient, können sowohl natürliche als auch künstliche Wachse verwendet werden. Bei den natürlichen Wachsen eignen sich besonders tierische Wachse, wie Bienenwachs, oder pflanzliche Wachse, wie Carnaubawachs. Auch Mineralwachse, wie Montanwachs, sowie Wachse auf Erdölbasis, insbesondere Paraffin, sind geeignet. Bei den Kunstwachsen eignen sich unter anderem Fischer-Tropsch-Wachse und Polyolefinwachse, ganz besonders unpolare Polyethylenwachse. Sehr gut eignen sich auch Esterwachse, besonders teilverseifte Esterwachse.

Die Wachshärte liegt erfindungsgemäss bei einer Penetrationszahl von unter 6, da höhere Werte, insbesondere bei Polyesterwachsen, eine Versprödung und eine Festigkeitsverminderung der Stiftmasse bedingen. Die Konsistenz des Wachses, d.h. die Penetrationszahl, bestimmt sich nach DIN 51 580 und kann mit üblichen Penetrometern (Konsistometern) bestimmt werden. Ferner zeigte sich, dass Wachse mit einem Erweichungspunkt von unter 60°C zu einem Altern der Masse führen. Deshalb sind Wachse mit einem höheren Erweichungspunkt als 60°C bevorzugt.

Das Bindemittel – das thermoplastische Kunstharz – ist vorzugsweise eine lösungsmittelfreie Dispersion eines Acrylharzes auf Basis von n-Butylacrylat in Wasser. Geeignet sind im übrigen auch thermoplastische Kunstharze aus einem Homopolymerisat auf Basis von (Meth)Acrylsäureestern oder Vinylacetat oder eines Copolymerisats davon oder eines Copolymerisats aus Vinylacetat und Ethylen, Vinylchlorid, Maleinsäuredibutylester, Acrylsäureester, Versatidsäurevinylester und/oder eines Copolymerisats auf Basis von Styrol/Acrylsäureestern.

Die Mindest-Filmbildetemperatur MFT (nach DIN 53 787) des thermoplastischen Kunstharzes liegt bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 25°C. Die Lösungsmittelbestandteile in der Masse bewirken nämlich eine Verminderung des MFT-Werts auf unter 10°C, so dass ausgezeichnete filmbildende Eigenschaften zustande kommen.

Zur Pigmentierung dient vorzugsweise Titandioxid, insbesondere Anatas- und Rutilpigmente. Natürlich sind auch andere deckende Pigmente geeignet. Die Abdeckmasse kann zusätzlich farbige Pigmente oder Farbstoffe enthalten, soll sie für bunte oder graue Papiere geeignet sein. Die Menge an Pigment richtet sich nach der Deckkraft; der Pigmentanteil in der Abdeckmasse liegt in einem Bereich von 10 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 30 und 60 Gew.-%.

Ferner ist es vorteilhaft, zur Entschäumung des Gemisches speziell modifizierte Alkohole oder ein Siloxanaddukt zuzusetzen. Es versteht sich von selbst, dass die Masse übliche Zusatzstoffe, wie Emulgatoren, oberflächenaktive Mittel, Aromastoffe etc. enthalten kann. Die Zusätze werden in einer Menge von bis zu 10 Gew.-% zugemischt, eine infolge technischer Bedingtheiten gegebene obere Grenze.

Die Abdeckmasse enthält im weiteren bevorzugt zwischen 5 und 15%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% Wasser. Zum einen ist die Gerüstsubstanz stark hygroskopisch, zum anderen ist das Wasser ein guter Übergangsvermittler auf das Papier. Das Wasser der Abdeckmasse dringt nach dem Abrieb besonders schnell in die Papierfasern ein und transportiert so auch Haft- und Bindemittel in die tieferen Schichten des Papiers. Durch wird sekundenschnell eine überschreibbare und wischfeste Verbindung zwischen Korrekturmittel und Papier erreicht. Das Wasser bedingt auch, dass die Pigmente nicht nur oberflächlich, sondern partiell auch in die Poren abgelagert werden. Die Abdeckung wird somit leicht strukturiert und nicht ölig glänzend, was als unschön gilt. Ist jedoch der Wassergehalt zu hoch, so wird die Masse schmierig, beginnt sich zu trennen und wird schwer verarbeitbar.

Die Stifte werden vorzugsweise so hergestellt, dass zunächst die Trägermasse und der Binder geschmolzen werden und darin dann das Pigment fein suspendiert wird. Die Zutaten für die Korrekturzusammensetzung sind so gewählt, dass die Schmelze, auf 90°C temperiert, eine Viskosität von 100 bis 150 cPa.s besitzt. Diese Viskosität ist erforderlich, damit sich beim Giessen Pigment und Trägermasse nicht entmischen, sondern die Schmelze problemlos in den Hohlkörper eines Stifts gegossen werden kann.

Der Stift ist vorzugsweise vom System Lippenstift, «Tights Stick», DeoStift, Laufmaschenstopp etc. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur ist der Stift funktionsfähig. Die Stiftfläche mit der Abdeckmasse kann dann über die zu korrigierenden Bereiche geführt werden, so dass die abgeriebene Abdeckmasse die Fehler abdeckt und eine neue Schreiboberfläche bildet.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen und Vorteile der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus den nachfolgenden Beispielen:

Beispiel 1

Die Abdeckmasse 1 besass die folgende Zusammensetzung:

5	Glycerin	10,0	Gew.-Teile
	Plextol D541 (WZ)	20,0	Gew.-Teile
	H ₂ O	9,6	Gew.-Teile
10	Entschäumer (Dehydran 1620, Henkel, DE)	0,4	Gew.-Teile
	Natriumstearat	5,0	Gew.-Teile
	Hoechst Wachs PE 520	5,0	Gew.-Teile
15	Rutilpigment (Kronos RN 56)	50,0	Gew.-Teile
		<u>100,0</u>	<u>Gew.-Teile</u>

Plextol D541 (Warenzeichen der Firma Röhm, Deutschland) steht für eine wässrige Dispersion eines thermoplastischen und selbstvernetzenden Acrylpolymeres. Es besitzt eine Mindest-Filmbildetemperatur von 18°C. Hoechst Wachs PE 520 (Warenzeichen der Firma Hoechst, Deutschland) ist ein hochviskoses, unpolares Polyethylenwachs mit einem Tropfpunkt von 117–122°C. Kronos RN 56 ist ein Rutilpigment mit einem relativen Streuvermögen von 100%. Das relative Streuvermögen ist die für das Aufhell- und Deckvermögen massgebende Kenngrösse; die Bestimmung des Streuvermögens erfolgte nach DIN 53 165.

Beispiel 2

Die Abdeckmasse 2 besass folgende Zusammensetzung:

30	Glycerin	7,0	Gew.-Teile
	Mowilith 772 (WZ)	15,0	Gew.-Teile
	H ₂ O	9,8	Gew.-Teile
35	Entschäumer (Dehydran 1620, Henkel)	0,4	Gew.-Teile
	Natriumstearat	8,0	Gew.-Teile
	Höchst Wachs X55	5,0	Gew.-Teile
40	Bayertitan (R-KB-2)	45,0	Gew.-Teile
		<u>100</u>	<u>Gew.-Teile</u>

Mowilith (Warenzeichen der Firma Hoechst, Deutschland) steht für eine weichmacherfreie, wässrige Dispersion auf Basis von (Meth)Acrylsäureestern. Es besitzt eine Mindest-Filmbildetemperatur von 13°C. Hoechst-Wachs X 55 (Warenzeichen der Firma Hoechst, Deutschland) ist ein teilverseiftes Esterwachs mit einem Tropfpunkt von 96–106°C. Bayertitan (R-KB-2) ist ein Titandioxidpigment (Warenzeichen der Firma Bayer, Deutschland).

Die Abdeckmassen 1 und 2 wurden wie vorstehend allgemein beschrieben hergestellt und in geeignete Hohlkörper gegossen. Beide Abdeckmassen liessen sich auch nach längerem Stehenlassen bei offenen Stiften leicht und gleichmässig abreiben, so dass homogene und überschreibbare Abdeckflächen erhalten werden konnten.

Patentansprüche

- 55 1. Zusammensetzung, insbesondere zum festen Abdecken von Schreibfehlern auf Papier, enthaltend:
- a) 5–40 Gew.-% thermoplastisches Kunstharz,
 - b) 10–70 Gew.-% Pigment,
 - c) 5–20 Gew.-% ein- oder mehrwertige Alkohole,
 - d) 5–30 Gew.-% eines Trägermaterialgemisches, bestehend aus (i) einer Fettsäure mit 12 bis 32 Kohlenstoffatomen oder einem Salz einer Fettsäure, und (ii) einem Polyolefinwachs und/oder einem Esterwachs; sowie
 - e) 0–10 Gew.-% Zusätze;
- 60 wobei die Zusammensetzung bei Raumtemperatur fest ist und bei 90°C eine Viskosität zwischen 100 und 150 cPa.s aufweist.
- 65 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Kunst-

harz ein Homo- oder Copolymer auf Basis von (Meth)Acrylverbindungen und/oder das Pigment ein Tiandioxidpigment und/oder die Zusätze Entschäumungsmittel, Farbstoffe, Aromastoffe oder Konservierungsmittel sind.

5 3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol Glycerin ist und die im Trägermaterial enthaltene Fettsäure Stearinsäure und/oder ein Salz der Stearinsäure ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Kunstharz für sich eine Mindest-Filmbildetemperatur von 20 bis 25°C besitzt.

10 5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Kunstharz in der Zusammensetzung vorliegend eine Mindest Filmbildetemperatur von 5 bis 15°C, vorzugsweise ca. 10°C, besitzt.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Wachs oder die Wachsmischung eine Penetrationszahl von unter 6 und einen Erweichungspunkt von über 60°C besitzt.

15 7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Stearat oder Fettsäure zu Polyolefinwachs, insbesondere Polyethylenwachs, ca. 1:1 ist.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Stearat oder Fettsäure zu Polyesterwachs in der Zusammensetzung ca. 1:2 ist.

20 9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie ferner 5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Gew.-% Wasser, enthält.

10. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Abdecken von Schriften und/oder Zeichnungen auf Aufzeichnungsmaterialien.

11. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufzeichnungsmaterial Papier, insbesondere ein Reaktionspapier ist.

25 12. Verwendung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Schriften und/oder Zeichnungen Tonermaterial für Aufzeichnungs- oder Kopiervorrichtungen aufweisen.

13. Stift, Halterung oder Behältnis mit einer Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9.

30 14. Verfahren zur Herstellung eines Stiftes, einer Halterung oder eines Behältnisses nach Anspruch 13, die jeweils einen Hohlkörper aufweisen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf eine Temperatur einstellt, so dass sie eine Viskosität zwischen 100 und 150 cPa.s besitzt, und sie dann in den Hohlkörper füllt.

35 15. Verfahren zur Herstellung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst das Trägermaterialgemisch und das thermoplastische Kunstharz geschmolzen werden, das Pigment darin fein suspendiert und die pigmenthaltige Masse in heisser Schmelze durchmischt wird, wobei die der pigmenthaltigen Masse zugefügten Mischungsbestandteile so gewählt werden, dass beim Durchmischen der heissen Schmelze diese eine Viskosität von 100 bis 150 cPa.s besitzt.

40

45

50

55

60

65