



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 586 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 / 297 542 1

(22) 15.12.86

(44) 02.03.88

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Gebauer, Manfred, Dipl.-Chem.; Baumann, Hans-Joachim, Dr. Dipl.-Chem.; Rangott, Irene, Dipl.-Chem.; Stark, Wolfgang; Pfitzner, Rolf-Peter, Dipl.-Chem.; Schneider, Bernd, Dipl.-Chem.; Ulrich, Renate, DD

(54) Korrekturmittel für Aufzeichnungsmaterialien

(55) Korrekturmittel, Aufzeichnungsmaterialien, falsch gesetzte Zeichen, Abdecken, Abdeckmittel, Bindemittel, Bindevermögen, Lösungsmittel, Zusatzstoffe, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere

(57) Das Korrekturmittel dient zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen. Es besteht aus Abdeckmitteln bzw. Abdeckmittelgemischen, Bindemittel, organischen Lösungsmitteln und ggf. weiteren Zusatzstoffen, wie Netzmittel, Stabilisatoren oder Schutzkolloiden. Ziel der Erfindung ist ein Korrekturmittel mit verbessertem Bindevermögen. Erfindungsgemäß ist als Bindemittel ein Gemisch aus A) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 20 bis 50 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 1000 mm²/s und B) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 20 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 5000 mm²/s enthalten. Das Verhältnis von A:B beträgt 5:1 bis 1:5. Der Gesamtanteil an Bindemittel in dem Korrekturmittel beträgt 15 bis 35 Ma.-%. Abdeckmittel ist vorzugsweise Titandioxid.

Patentansprüche:

1. Korrekturmittel für Aufzeichnungsmaterialien, bestehend aus einem Abdeckpigment oder einer Mischung von mehreren Abdeckmitteln, einem Bindemittel, organischen Lösungsmitteln und ggf. weiteren Zusatzstoffen, wie z. B. Netzmittel, Stabilisatoren oder Schutzkolloiden, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Bindemittel ein Gemisch aus
 - A) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 20 bis 50 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 1 000 mm²/s und
 - B) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 20 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 5 000 mm²/s enthalten ist, wobei das Verhältnis von A:B im Bereich von 5:1 bis 1:5 liegt bei einem Gesamtanteil des Bindemittels in dem Korrekturmittel von 15 bis 35 Ma.-%.
2. Korrekturmittel gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Abdeckpigment Titandioxid 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 relativ 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 ist eine Reihe von Verfahren entwickelt worden, die entweder darauf beruhen, daß eine Masse auf fester Basis oder eine Abdeckflüssigkeit an der Stelle aufgebracht wird.

Heute finden als Korrekturmittel vielfach Abdeckflüssigkeiten Verwendung.

Abdeckflüssigkeiten bestehen entweder aus einer wäßrigen Dispersion von Polymeren, Abdeckmitteln und Zusatzstoffen oder aus einer organischen Lösung des Bindemittels in dem Lösungsmittel und dem feinverteilten Abdeckmittel.

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. Polymethacrylatemulsionen, Polyvinylacetatemulsionen oder Polyvinylacetat-Maleinsäure-di-n-butylester-Copolymere),
 - Netzmittel auf Basis von Polyphosphaten oder polymeren Acrylaten
 - Stabilisatoren und/oder Schönungsmittel
 - Schutzkolloide, z. B. Cellulosederivate und
 - Abdeckmittel, z. B. Titandioxid, Talk
- enthalten.

Die Korrekturmittel auf wäßriger Basis haben aber den Nachteil, daß sich wegen der Löslichkeitseigenschaften keine ausreichende Konzentration des Abdeckmittels 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 Korrekturmittelzusammensetzung, 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 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 und zu einer ungenügenden Haftung zwischen Bindemittel und Abdeckmittel bzw. Bindemittel und Papierunterlage, so daß die Abdeckschicht nach dem Verdunsten des Lösungsmittels zu hart wird und teilweise abbröckelt.

Nachteilig ist weiterhin, daß es oft zum Ausbluten der zu korrigierenden Farbe kommt.

Ein weiterer Nachteil ist, daß das Bindemittel zum Koagulieren neigt, so daß sich am Boden des Gefäßes ein gelartiges Gebilde absetzt und es während der Lagerung in Fläschchen, bei denen im Verschluß ein Pinsel angebracht ist, zu einer Verklebung der Pinselhaare kommt und die Korrekturflüssigkeit nach kurzer Zeit unbrauchbar wird.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Korrekturmittels zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen, das über ein verbessertes Bindevermögen verfügt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Korrekturmittel zum Abdecken falsch gesetzter Zeichen zu entwickeln, das eine ausreichende Deckkraft besitzt, damit das korrigierte Zeichen nicht wieder durchscheint, die Übertippbarkeit mit dem neuen Zeichen konturengetreu ermöglicht wird und ein verbessertes Bindevermögen der Abdeckschicht aufweist, damit diese nicht abbröckelt. Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Korrekturmittel für Aufzeichnungsmaterialien, bestehend aus einem Abdeckpigment oder einer Mischung mehrerer Abdeckmittel, einem Bindemittel, organischen Lösungsmitteln und ggf. weiteren Zusatzstoffen, wie z.B. Netzmittel, Stabilisatoren oder Schutzkolloide, in dem erfindungsgemäß als Bindemittel ein Gemisch aus

- A) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetat von 20 bis 50 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 1000 mm²/s und
- B) einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10 bis 20 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 300 bis 5000 mm²/s enthalten ist, wobei das Verhältnis von A:B im Bereich von 5:1 bis 1:5 liegt bei einem Gesamtanteil des Bindemittels in dem Korrekturmittel von 15 bis 35 Ma.-%.

Überraschenderweise zeigt sich beim Einsatz des erfindungsgemäßen Bindemittels eine verbesserte Haftfestigkeit der Abdeckpartikel untereinander (Verbesserung der Kohäsion) als auch der Abdeckpartikel mit der Papierunterlage (Verbesserung der Adhäsion).

Außerdem entsteht der Film bereits wesentlich früher als bei bisher bekannten Bindemitteln.

Ein weiterer Vorteil ist, daß das erfindungsgemäße Bindemittel gleichzeitig die Funktion eines Weichmachers übernimmt, wodurch die Flexibilität der Abdeckschicht verbessert wird und letztere nicht mehr abbröckelt.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einem Doppelschneckenextruder wurde ein Masterbatch aus 60 Ma.-% Titandioxid und 40 Ma.-% eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren-Gemisches (Komponente A: 28,8 Ma.-% Vinylacetat, Viskosität bei 413 K 312 mm²/s; Komponente B: 15,7 Ma.-% Vinylacetat, Viskosität bei 413 K 4896 mm²/s; Verhältnis A:B = 5:1) hergestellt.

Aus diesem Masterbatch wurde eine 50%ige Lösung in Trichlorethylen hergestellt.

Beispiel 2

Die Herstellung des Korrekturmittels erfolgte in einem temperierbaren Behälter, der mit einem Rührer versehen war. Die Rezepturbestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge eingebracht und unter Rühren das Korrekturmittel erzeugt.

- 25 Ma.-% Trichlorethylen,
- 15 Ma.-% Bindemittel (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Copolymer, bestehend aus A einem Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 20,6 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 468 mm²/s und B einem Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 19,8 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 873 mm²/s, bei einem Verhältnis von A:B = 3:2),
- 0,05 Ma.-% Oxyethylcellulose,
- 2,8 Ma.-% Triethanolamin,
- 7,5 Ma.-% Talk und
- 49,65 Ma.-% Titandioxid.

Beispiel 3

Die Herstellung des Korrekturmittels erfolgte in einem temperierbaren Behälter, der mit einem Rührer versehen war. Die Rezepturbestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge eingebracht und unter Rühren das Korrekturmittel erzeugt.

- 25 Ma.-% 1.1.1 Trichlorethan,
- 5 Ma.-% Trichlorethylen,
- 35 Ma.-% Bindemittel (Ethylen-Vinylacetat-Copolymer-Compound, bestehend aus A einem Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 49,6 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 996 mm²/s und B einem Copolymeren mit einem Vinylacetatgehalt von 10,5 Ma.-% und einer Viskosität bei 413 K von 302 mm²/s, bei einem Verhältnis von A:B = 1:5),
- 0,2 Ma.-% Methylcellulose,
- 34,75 Ma.-% Titandioxid und
- 0,05 Ma.-% Abtönpaste.

Beispiel 4

Die Herstellung des Korrekturmittels erfolgte in einem temperierbaren Behälter, der mit einem Rührer versehen war. Es wurden 29,92 Ma.-% Trichlorethylen vorgelegt. Danach wurde einmal das Bindemittel direkt vorgelegt und das Abdeckmittel danach eingearbeitet und zum anderen das Bindemittel/Abdeckmittel — Compound als Masterbatch eingearbeitet, so daß in der Endmischung 45 Ma.-% Abdeckmittel (Titandioxid) und 25 Ma.-% Bindemittel vorhanden waren.

Als Bindemittel diente ein Gemisch der Komponente A (Vinylacetatgehalt 27,8 Ma.-% und Viskosität bei 413 K 378 mm²/s) und Komponente B (Vinylacetatgehalt 14,7 Ma.-% und Viskosität bei 413 K 427 mm²/s), im Verhältnis 1,5:4,5.

Die Mischung wurde durch Hinzufügen von 0,08 Ma.-% Abtönpaste auf die Papierfarbe abgetönt.

Vergleichsbeispiel

Die Korrekturmittel der Beispiele 1 bis 4 wurden mit dem Korrekturmittel nach DE-OS 2823381 verglichen, das als Bindemittel Celluloseether enthält. Dazu wurden auf der gleichen Papierunterlage falsch gesetzte Zeichen unterstrichen und die Abdeckkraft verglichen. Die Abdeckkraft reichte in allen 5 Fällen aus. Auch beim erneuten Überschreiben ergaben sich nur graduelle Unterschiede, die aber noch ausreichend waren.

Die Flexibilität der Abdeckung wurde gemessen, indem ein Formblatt (A4) zehnmal in der Querrichtung über eine scharfe Kante gezogen wurde. Hier waren die erfindungsgemäßen Korrekturmittel dem nach DE-OS 2823381 deutlich überlegen. Letzteres blätterte in einigen Tests nach 6 bis 8maligem Biegen ab und die Deckschicht ließ sich abschmieren, das heißt, die Kohäsion und die Adhäsion reichte nicht aus.

Beispiel 5

Die Herstellung des Korrekturmittels erfolgte in einem temperierbaren Behälter, der mit einem Rührer versehen war. Es wurden 30 Ma.-% Trichlorethylen vorgelegt. Danach wurde einmal das Bindemittel direkt zugegeben und das Abdeckpigmentmittelgemisch danach eingearbeitet und zum anderen das Bindemittel/Abdeckmittelgemisch — Compound als Masterbatch eingearbeitet, so daß in der Endmischung 45 Ma.-% Abdeckmittelgemisch (Titandioxid:Kaolin im Verhältnis 1:1) und

25 Ma.-% Bindemittel (Komponente A mit einem Vinylacetatgehalt von 27,8 Ma.-% und einer Viskosität von 378 mm²/s bei 413 K und Komponente B mit einem Vinylacetatgehalt von 14,7 Ma.-% und einer Viskosität von 427 mm²/s bei 413 K und einem Verhältnis von A:B wie 1,5:4,5) enthalten waren.

Die Abdeckkraft war ausgezeichnet und die Farbtönung entsprach der Papierunterlage. Die Übertippbarkeit war sehr gut und die neuen Buchstaben sehr konturengetreu.

Die Elastizitätsprüfung erfolgte in Abwandlung der von Fußbodenpflegemitteln nach Chem. Industrie, Augsburg, Jahrgang 1968 vom 17. 8. 1972. Dazu wurde das korrigierte Papier 48 h bei Normalklima gelagert. Darauf wurde der A4-Bogen zweimal in der Querrichtung über ein 2 Zoll 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, Harisse; schlecht: starke Risse oder Abplatzen).

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