

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 460 314

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 14327

⑤④ Procédé et application de différents additifs, pour le collage d'articles à surface étendue pouvant être détachés à sec ultérieurement, et les articles ainsi préencollés.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 J 5/04, 3/02.

②② Date de dépôt..... 27 juin 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : RFA, 30 juin 1979, n° P 29 26 481.1.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 4 du 23-1-1981.

⑦① Déposant : HOECHST AG, résidant en RFA.

⑦② Invention de : Stemmler Hermann et Knittel Volker.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Armengaud, Aîné,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

L'invention est relative à un procédé pour le collage d'articles présentant une surface étendue tels que papiers peints, affiches ou étiquettes qui peuvent être détachés ultérieurement à sec, c'est-à-dire après le séchage des colles; elle concerne également l'utilisation d'adhésifs de
5 différentes constitutions chimiques pour effectuer ce collage ainsi que les articles à surface étendue préencollés avec ces adhésifs.

L'enlèvement de vieux papiers peints ou d'autres articles de ce genre appliqués sur des parois ou autres surfaces, tels qu'affiches ou étiquettes, demande dans la plupart des cas un travail considérable et
10 est assez salissant; il est par exemple toujours nécessaire de mouiller les vieux papiers peints à plusieurs reprises avec de l'eau, de les faire tremper et de les tirer et/ou gratter pour les enlever des parois. Etant donné que les revêtements de sol qui équipent maintenant beaucoup de
15 maisons sont facilement détériorés par l'humidité ou les restes de colle, il est nécessaire de prendre de sérieuses précautions pour protéger le sol. Depuis quelques années, on propose en outre des papiers peints et d'autres revêtements muraux qui résistent à l'humidité ou qui sont munis d'une couche lavable, qui ne peuvent plus, ou très difficilement,
20 être enlevés avec de l'eau (par exemple avec des solutions contenant un agent mouillant).

De nombreuses possibilités ont été indiquées pour assurer l'enlèvement à sec des papiers peints ou d'autres articles à surface étendue du fond sur lequel ils sont posés et ^{en} particulier les quatre suivantes :

- 1) modification de la paroi ou de toute autre surface comparable pouvant
25 servir de fond à revêtir, soit en surface soit dans la masse, afin de diminuer l'interaction avec un agent adhésif à appliquer (par exemple avec une émulsion de cire ou avec du papier de rebut rendu hydrophobe)
- 2) utilisation de papiers peints "scindables", c'est-à-dire d'articles à surface étendue composés d'au moins deux couches pouvant être scindés
30 entre deux couches, de sorte qu'au moins une couche reste sur la surface encollée
- 3) utilisation d'articles à surface étendue comportant une couche appliquée au dos, ou modifiée dans la masse, qui de ce fait ne peuvent donner qu'une

interaction limitée avec l'adhésif à appliquer,

4) modification de l'agent adhésif par l'adjonction de substances qui en diminuent la force adhésive.

Ces mesures ont été décrites par exemple dans les publications
5 suivantes :

La demande de brevet allemand publiée n° 21 48 423 décrit une feuille de
papier comme matière première pour papiers peints détachables, papiers
pour affiches détachables et papiers similaires, présentant une paire
de lés disposés l'un à proximité de l'autre, qui sont liés, sur toute l'éten-
10 due de leurs surfaces jointes, par une zone présentant une force de liai-
son relativement faible. Afin d'éviter la pénétration de l'adhésif à appli-
quer à travers les couches, les lés de papier contiennent un apprêt à
base de résine.

La demande de brevet allemand publiée n° 22 37 422 décrit un procédé
15 pour la fabrication d'un papier brut détachable pour la décoration murale,
dans lequel on incorpore un voile de fibres de polyester dans la masse
du papier pendant la phase aqueuse au cours de la fabrication du papier,
au moment de l'arrivée de la pâte. Additionnellement on peut aussi effec-
tuer une imprégnation du papier avec des émulsions hydrophobes au moyen
20 d'une presse encolleuse.

Le papier pour la décoration et pour des affiches selon le brevet
allemand 2 361 996 (correspondant au brevet canadien n° 1 049 714) compor-
tant deux couches de fibres imbriquées par feutrage, présente une surface
permettant de le détacher facilement en tirant, après l'avoir posé sur un
25 mur ou une autre paroi au moyen d'un adhésif. Dans ce papier l'une des
couches de fibres correspond à un papier brut habituel pour la décora-
tion des murs, et l'autre est un papier brut pour la décoration dans lequel
de 40 à 80 % de toutes les fibres sont en matière de polyoléfine et dans
lequel est incorporée une matière synthétique ou naturelle thermoplastique
30 obtenue par floculation à partir d'une dispersion aqueuse, en une quantité
comprise entre 0,5 et 5 %, calculée par rapport au poids de l'ensemble
des fibres.

Le procédé pour l'obtention d'un gommage unilatéral sur des pan-

neaux porteurs en forme de feuille, en particulier sur des panneaux de papier peint (demande de brevet allemand n° 1 921 800) est conduit de manière à appliquer additionnellement à la couche d'agent adhésif et dans l'ordre désiré, une couche gonflante (par exemple de borax ou d'acide borique); un papier fabriqué avec un tel porteur devrait être facile à corriger après collage sur un support.

Selon la demande de brevet allemand publiée n° 2 056 566, un agent adhésif pour revêtements muraux facilement détachables après séchage, comprend à côté des adhésifs habituels activés par l'eau, aussi des particules d'une matière hydrophobe, par exemple d'une cire, d'un sel d'acide gras ou d'un polyéthylène.

Dans la demande de brevet allemand publiée n° 2 343 090 est décrit un agent adhésif formant avec de l'eau une colle pour fixer des panneaux de cellulose fibreuse tels que papiers peints sur des murs, comprenant de 10 à 90 % en poids d'éther de cellulose, d'amidon ou d'éther d'amidon et de 90 à 10 % en poids d'un polymère organique finement pulvérisé non collant, tel que de la cellulose microcristalline, du polyéthylène ou un oxyde de polyoléfine. Cette colle devrait permettre d'enlever rapidement, proprement et sans les mouiller, les papiers peints collés sur des murs.

La demande de brevet allemand publiée n° 2 615 725 a pour objet une colle pour papiers peints et autres revêtements muraux, ainsi que pour des revêtements en matière textile pour cloisons, plafonds ou planchers d'espaces dans des bâtiments par exemple, contenant un des adhésifs habituels ainsi qu'une poudre composée de particules de très faible dimension ne réagissant pas avec l'adhésif et qui n'adhèrent que très peu ou pas du tout à ce dernier, ce qui permet de scinder ultérieurement la couche adhésive sèche en tirant sur le papier ou le revêtement ainsi posé. Des poudres appropriées sont par exemple la farine de quartz, la farine de verre, la poudre de PVC ou de polyéthylène, ou la farine de caoutchouc, la couche d'adhésif doit se séparer dans le sens de la longueur du papier ou du revêtement en deux couches plus minces, dont l'une doit rester fixée au papier ou au revêtement et l'autre au support. Dans la demande de brevet allemand publiée n° 27 07 570 il est indiqué que de tels adhésifs peuvent être appliqués au cours de la

fabrication du papier ou du revêtement et doivent être réactivés par l'utilisateur ou complétés par l'application d'une colle.

Toutes ces techniques antérieures pour la réalisation d'articles à surface étendue pouvant être détachés à sec présentent cependant des inconvénients parmi lesquels on peut citer par exemple les suivants :

- après avoir rendu la surface à coller hydrophobe, cet effet devient pratiquement irréversible, la surface repousse l'eau plus ou moins fortement ; l'emploi de colles à eau devient dans la plupart des cas problématique.

- l'application d'une couche séparée de papier de rebut avant le collage est un traitement supplémentaire onéreux, il est en outre difficile d'enlever cette couche.

- une modification de la face à coller, ou une modification dans la masse des articles à coller a souvent pour conséquence que lorsqu'on tire sur le papier pour l'enlever, la couche d'agent adhésif reste collée sur le support, il se produit également des séparations des couches appliquées au dos de l'article, la face adhésive des colles du commerce étant soumise à des variations très notables, la combinaison avec l'article à coller peut également conduire à un collage trop fort ou trop faible.

- après la séparation de l'une des moitiés d'un papier peint "scindable", l'autre moitié reste avec la couche de colle sur le support, qui s'en trouve de plus en plus modifiée, en présence de plusieurs couches de papier des problèmes d'adhérence ne tardent pas à se manifester.

- l'efficacité des adhésifs modifiés dépend beaucoup de la nature du support à encoller et de la structure de l'article à poser, ce qui fait que l'enlèvement à sec n'est souvent pas garanti dans la pratique.

La présente invention a par conséquent pour but de pourvoir à un procédé pour coller l'article à surface étendue (par exemple du papier) que l'on peut après séchage de la colle, détacher à l'état sec du support sans laisser des débris sur celui-ci, procédé réalisable avec des adhésifs et d'articles à poser de qualités très variées.

L'invention a pour point de départ le procédé pour la pose d'articles à surface étendue, tel que papiers peints, affiches ou étiquettes qui, après

séchage des couches d'adhésif appliquées au milieu aqueux, sont détachables à sec du support, au moyen d'adhésifs contenant des polymères formant une pellicule, soluble ou gonflant dans l'eau. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on dispose entre l'article à poser et le support à revêtir deux couches
5 contenant en tant qu'agents adhésifs deux polymères différents, l'une des couches renfermant au moins un polymère non ionogène et l'autre au moins un polymère ionogène.

Les articles à poser sont de préférence les papiers peints, les affiches et les étiquettes, issus dans la plupart des cas de pâte à papier fabriquée à
10 partir de fibres de cellulose, on emploie cependant également des pâtes à papier qui contiennent à côté de fibres cellulosiques, des fibres synthétiques, telles que les fibres de polyoléfines ou même des pâtes entièrement constituées de ces dernières ; toutefois l'invention n'est pas limitée au collage de ces matières, elle s'applique aussi aux revêtements de mur à base de ma-
15 tière textile ou à base de feuilles en polymères synthétiques.

Habituellement on emploie pour coller ce genre d'articles les adhésifs les plus divers à base de polymères naturels, semi-synthétiques ou synthétiques. Selon l'invention cependant, on a besoin de deux couches d'adhésif, renfermant deux polymères différents en tant que composants adhésifs principaux, l'un
20 étant non ionogène et l'autre ionogène ; ces couches sont disposées de sorte que celle renfermant le polymère non ionogène soit voisin de l'article à poser tandis que l'autre, renfermant le polymère ionogène soit voisin du support revêtu.

Parmi les polymères non ionogènes appropriés, on peut à titre d'exem-
25 ple citer : les alkylcelluloses comme la méthyl-et l'éthylcellulose, les hydroxy-celluloses comme l'hydroxyéthylcellulose, leurs éthers mixtes comme la méthylhydroxyéthyl-, la méthylhydroxypropyl-, et l'éthylhydroxyéthylcellulose, mais aussi de tels éthers mixtes qui renferment une proportion mineure, (c'est-à-dire inférieure à la proportion de groupes non ioniques) de
30 groupes ioniques ; des éthers d'amidon, des gommes végétales substituées par des groupes non ionogènes comme la farine de noyaux de caroube, l'alcool polyvinylique, des éthers de polyvinyle, des esters de polyvinyle tels l'acétate de polyvinyle, la polyvinylpyrrolidone, des polyuréthanes ainsi que des mélanges de ces composés.

Parmi les polymères ionogènes appropriés, on peut citer à titre d'exemple la carboxyméthyl- et la carboxyéthylcellulose, la sulfoéthylcellulose, mais aussi des éthers mixtes correspondants qui renferment une proportion mineure (c'est-à-dire inférieure à la proportion de groupes ioniques) de groupes non ioniques, des celluloses oxydées, des alginates, des esters d'acide alginique, des carboxyméthylamidons, des amidons oxydées, des phosphates d'amidon, des gommes végétales substituées par des groupes ionogènes, du polyacrylamide, des polyacrylates, ainsi que des mélanges de ces composés.

10 Les polymères préférés dans le cadre de la présente invention sont les dérivés des polysaccharides, en particulier les éthers de cellulose. Les adhésifs sont appliqués en milieu aqueux, ils sont fournis habituellement sous forme de poudre ou en granulés à l'utilisateur, entreprise ou particulier, qui les mélange avec de l'eau pour obtenir une colle prête à l'emploi qu'on peut étaler. A côté des polymères adhésifs, les colles peuvent également renfermer un ou plusieurs composés solubles ou dispersibles dans l'eau non collants, par exemple pour influencer la face adhésive, pour améliorer l'incorporation dans l'eau, comme agent dispersant etc, tels que les glycols de polyalkylène, le polyéthylène, les glycoléthers de polyalkylène, les glycolesters de polyalkylène, les oxydes de polyoléfines, des alcools gras, des acides gras, des savons, des glycérides, des amides gras, des alcools de cires, des cires, des cires d'esters, des saccharides ou des sels, on peut aussi ajouter les additifs habituels comme les agents réticulants et anti-mousse, les conservateurs, les parfums, les charges et les pigments.

On réalise le procédé de l'invention avantageusement selon l'une des trois variantes énoncées ci-après, pour une partie desquelles le fabricant des articles à poser peut déjà prendre certaines mesures préparatoires :

30 - on enduit le support à revêtir de l'un des différents adhésifs, de préférence de celui contenant le polymère ionogène ; après séchage de cette couche, on encolle le matériel à poser de l'autre des deux adhésifs, de préférence avec celui contenant le polymère non ionogène, puis on pose comme d'habitude pour effectuer le collage.

- on encolle le support comme ci-dessus, l'article à poser est déjà

muni d'une couche sèche de l'autre adhésif, qui est réactivé par l'utilisateur par mouillage avec de l'eau, ce après quoi l'article à poser peut être collé comme d'habitude, ou bien on enduit l'article pré-encollé d'une couche d'un second adhésif différent du premier et on le colle.

- 5 - l'article à poser est pré-encollé des deux couches d'adhésifs, l'utilisateur réactive l'adhésif par mouillage avec de l'eau et on colle l'article comme d'habitude.

Parallèlement au procédé de l'invention, on peut obtenir des résultats similaires par la mise en oeuvre des adhésifs renfermant les polymères
10 différents ci-dessus définis pour la pose des articles à surface étendue et aussi par la pose de tels articles pré-encollés avec des adhésifs différents.

L'article posé selon l'invention reste bien collé sur le support après séchage de l'adhésif, mais on peut l'enlever plus tard à la main, sans mouillage préalable par les entiers ou du moins par grands lambeaux, après avoir
15 dégage une amorce, éventuellement à l'aide d'un outil. Les deux couches d'adhésif sont alors séparées, c'est-à-dire l'une des deux reste sur le support et l'autre sur l'article enlevé.

Sur le support ainsi libéré, on peut souvent poser un nouveau revêtement sans d'abord l'enduire de deux nouvelles couches d'adhésif, c'est-à-
20 dire qu'il suffit alors d'appliquer une seule couche sur l'article à poser sans prétraitement du support à revêtir. Les deux couches d'adhésif peuvent être facilement enlevées de nouveau du support, à l'aide d'eau, si l'on désire. La facilité de l'enlèvement à sec est assurée pour des supports et des types d'article à poser très divers.

25 L'invention sera décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs ci-après. Les pourcentages et parties sont indiqués en poids. Les viscosités des polymères sont déterminées selon Hoeppler en solution aqueuse à 2 % et à 20°C, elles sont indiquées en m Pa. sec.

Exemple 1

30 On dissout quatre parties d'alginate de sodium ayant une viscosité de 4000, dans 196 parties d'eau et on étale de cette solution environ 140g/m² sur une cloison recouverte d'une plaque de plâtre mince. Après séchage de cette première couche d'adhésif, on recouvre celle-ci d'un lé de papier

peint encollé avec une solution contenant 60 parties en poids d'eau et une partie d'une hydroxyéthylcellulose (HEC) ou d'une méthylhydroxyéthylcellulose (MHEC), chacune ayant une viscosité de 7000.

Après séchage de la liaison, le lé adhère bien au support, mais il
5 peut être facilement enlevé à sec dans n'importe quel sens ; on conserve cet effet même après plusieurs mois de stockage.

Exemple 2

On se conforme aux indications données dans l'exemple 1, sauf que la première couche à appliquer sur le support, est une composition adhésive
10 comprenant quatre parties d'une carboxyméthylcellulose de sodium (Na CMC) ayant une viscosité de 6000, six parties d'une cire d'ester hydrosoluble sur base de cire de montagne et 250 parties d'eau, et la deuxième couche à appliquer sur le papier peint est une composition adhésive comprenant huit parties d'une MHEC ayant une viscosité de 2000, deux parties en poids d'une
15 poudre d'acétate de polyvinyle dispersible dans l'eau et 200 parties d'eau.

Exemple 3

On suit les indications de l'exemple 1 sauf que la première couche à appliquer sur le support est une composition adhésive comprenant 2,5 parties de Na CMC ayant une viscosité de 1000, 100 parties d'eau en 45 parties
20 d'une dispersion aqueuse de polyéthylène (teneur en solide environ 40 %), et la deuxième couche sur le papier peint est une solution aqueuse à 1,5 % d'une hydroxyéthylcellulose d'éthyle (EHEC, viscosité 6000).

Exemple 4

En suivant les indications de l'exemple 1, on prépare la première
25 couche adhésive à appliquer sur un revêtement de plâtre, à partir de trois parties d'un carboxyméthylamidon (CMS, viscosité 5000), sept parties d'un polyéthylèneglycol ayant une masse moléculaire d'environ 10 000 et 150 parties d'eau et la deuxième couche adhésive à appliquer sur un lé de papier peint est une solution aqueuse à 2 % d'une méthyl-hydroxypropylcellulose
30 (MHPC, viscosité 4500).

Exemple 5

De la façon décrite dans l'exemple 1, on prépare la première couche adhésive à appliquer sur un support en verre à partir de quatre parties de

polyacrylate de sodium ayant une viscosité de 12 000, six parties d'une cire d'ester hydrosoluble à base de cire de montagne et 200 parties d'eau, et la deuxième couche adhésive à appliquer sur des étiquettes en papier est une solution aqueuse à 5 % d'hydroxyéthylamidon (HES, viscosité 500).

5 Exemple 6

En suivant les indications de l'exemple 1, on prépare la première couche adhésive à appliquer sur un support revêtu d'une couche mixte de chaux et de plâtre, à partir de sept parties de Na CMC (à teneur en sel, et une proportion d'environ 60 % de Na CMC, viscosité 8000), trois parties
10 d'une cire d'ester hydrosoluble à base de cire de montagne et 250 parties d'eau et la deuxième couche adhésive à appliquer sur un lé de papier peint à partir de 90 parties d'une solution aqueuse à 2 % de MHEC (viscosité 2000) et de dix parties d'une dispersion aqueuse de polyéthylène (teneur en solide environ 40 %).

15 Exemple 7

On applique sur un lé de papier peint une couche d'un mélange de 90 parties d'une solution aqueuse à 4 % (viscosité 1000) et dix parties d'une dispersion aqueuse de polyéthylène (teneur en solide environ 40 %), à raison d'environ 150g/m² et on fait sécher. Le papier ainsi pré-encollé est en-
20 suite posé à l'aide d'une composition adhésive comprenant quatre parties de Na CMC (viscosité 1000), six parties d'une cire d'ester hydrosoluble à base de cire de montagne et 200 parties d'eau. Après séchage de la liaison, celle-ci adhère suffisamment à un support de plaques en ciment d'amiante, mais le papier peut être facilement enlevé en tirant dans un sens quelcon-
25 que ; cet effet persiste même après un stockage de plusieurs mois.

Exemple 8

Conformément aux indications de l'exemple 7, on traite un lé de papier peint, avec la différence qu'on superpose à la première couche adhésive une deuxième préparée à partir de trois parties de Na CMC (viscosité 6000),
30 une partie d'une Na CMC chimiquement réticulée à l'aide d'épichlorhydrine (environ 70 % de composants insolubles dans l'eau, à haut pouvoir absorbant et gonflant), six parties d'une cire d'ester hydrosoluble à base de cire de montagne et 250 parties d'eau, et on fait sécher.

Avant la pose, on immerge le lé de papier peint pendant environ
35 30 sec dans l'eau, on laisse tremper pendant environ 5mn et puis on pose

de la façon habituelle sur un support en plâtre. Après séchage de la liaison, celle-ci adhère suffisamment sur le support, mais le papier peint peut être enlevé facilement en tirant dans un sens quelconque ; cet effet persiste même après quelques mois de stockage.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour le collage d'articles présentant une surface étendue tel que papiers peints, affiches ou étiquettes, pouvant être détachés à sec du support sur lequel ils ont été posés, après séchage des couches d'adhésif appliquées en milieu aqueux, au moyen de compositions adhésives formant
5 des films et contenant des polymères ayant la propriété de se dissoudre ou de gonfler en contact de l'eau, caractérisé en ce que l'on dispose entre l'article à surface étendue à poser et le support à revêtir deux couches contenant deux polymères différents en tant qu'agents adhésifs, l'une des deux couches renfermant au moins un polymère non ionogène et l'autre au moins un poly-
10 mère ionogène.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche voisine de l'article à surface étendue renferme au moins un polymère non ionogène et la couche voisine du support revêtu au moins un polymère ionogène.

15 3 - Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les polymères sont des dérivés de polysaccharides.

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les polymères sont des éthers de cellulose.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le polymère non ionogène est une alkylcellulose, une hydroxylcellulose ou un éther mixte correspondant et le polymère ionogène est une carboxyméthylcellulose.

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polymère non ionogène est la méthylhydroxyéthylcellulose, la méthylhydroxypropylcellulose ou l'éthylhydroxyéthylcellulose.

7 - Utilisation de différentes compositions adhésives contenant des polymères filmogènes, qui se dissolvent ou gonflent en contact avec de l'eau en formant deux couches adhésives pour le collage d'articles à surface étendue tels que papiers peints, affiches ou étiquettes, qui s'enlèvent
30 à sec des supports sur lesquels ils ont été posés après séchage des couches d'adhésif, l'une des deux couches renfermant au moins un polymère non ionogène et l'autre au moins un polymère ionogène.

8 - Articles à surface étendue tels que papiers peints, affiches ou étiquettes, pourvus de couches adhésives pouvant être réactivées par mouillage avec de l'eau contenant des polymères filmogènes qui se dissolvent ou gonflent en contact avec de l'eau, ces articles pouvant être enlevés à sec
5 du support sur lequel ils ont été collés, caractérisés en ce qu'ils présentent deux couches de compositions adhésives renfermant des polymères différents, l'une des deux couches renfermant au moins un polymère non ionogène et l'autre au moins un polymère ionogène.