

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752116 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752116

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
C09J

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **23.07.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **23.07.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.01.1976**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

27.07.1974 GB 7433264

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Beecham Group Limited, Beecham House, Great West Road, Brentford, Middlesex, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Dickmann, Heinz Herman, BRD, SAKSA, (DE)

2 •Hechenberger, Dieter, BRD, SAKSA, (DE)

3 •Krattner, Richard, BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Liimaseokset

Limkompositioner

BEECHAM GROUP LIMITED, Beecham House, Great West Road, Brentford,
Middlesex, Englanti

Liimaseokset - Limkompositioner

Esillä oleva keksintö koskee tapettien liimaseoksia, jotka tehokkaasti kiinnittävät tapetit sisäseiniin tai kattoihin ja siitä huolimatta mahdollistavat paperin helpon poistamisen seinästä tai katosta vieläpä useampien vuosien kuluttua.

Kuten jokainen tietää, voi tapetin irrottaminen olla vaikea tehtävä, joka käsittää vanhan paperin kostuttamisen vedellä ennen sen raaputtamista ja irrottamista. Probleema on erittäin akuuttinen ns. "vinyyli-tapettien" kysymyksessä ollessa, jotka ovat vettä hylkiviä ja joita on hangattava ennen kostuttamista ja poisraaputtamista.

Tätä probleemaa ei ole mahdollista välttää käyttämällä sellaisia liimoja tai liistereitä, jotka kuivuvat pysyviksi, tarttuviksi liimakalvoiksi, koska tällaisilla kalvoilla on taipumus kutistua paperin kuivussa tai itse paperin painon johdosta. Kaikki kutistuminen tapetissa on luonnollisesti haitallista koska tapetin kuviointi turmeltuu tällöin ja tapettiliuskojen rajakohdissa voi ilmetä aukkoja.

On tunnettua, että päällystettävän pinnan esikäsittely vahaemulsiolla tai silikonihartseilla edistää paperin myöhempää poistamista. Tämä menetelmä käsittää luonnollisesti kaksi erillistä käsittelyä, nimittäin esikäsittelyn, jota seuraa tavanomainen liisteröinti.

On myös tunnettua, että helposti poistettavia tapetteja voidaan valmistaa lisäämällä paperin taustapuolelle määrätynlainen irrotusaineen kuviointi. Tällaisia papereita liisteröitäessä ei liisteri tartu tähän irrotusaineen kuvioon vaan ainoastaan käsittelemättömiin kohtiin ja paperi on täten vain määrätyistä kohdista kiinnitetty seinään.

On myös tunnettua, että pienen molekyylipainon omaavat nestemäiset alkyleeniglykolit voivat vaikuttaa pieninä määrinä useiden tavanomaisen tapettiliistereiden pehmenemisaineina (esim. metyyliiselluloosa, karboksimeyyliiselluloosa yms.). Nämä pehmentämisaineet vaikuttavat kuitenkin haitallisesti paperin kiinnittymiseen seinään ja paperi on myös altis kutistumiselle.

Brittiläisestä patenttijulkaisusta 1 366 070 on myös tunnettua, että hydrofobisia vahamaisia aineita voidaan lisätä tavanomaisiin tapettiliistereihiin paperin ja seinän välisen kiinnittymisen heikentämiseksi ja paperin poistettavuuden parantamiseksi. Tämä patentti edustaa erästä tapaa tyydyttää sellaisen jauhemaisen liima-aineen tai liisterin tarve, joka liukenee tai dispergoituu helposti kuumaan tai kylmään veteen ja joka kiinnittää tapetin tyydyttävästi määrättyihin pintoihin, kuten seiniin tai kattoihin, mutta ei tee helpommaksi paperin poistamista määrätyn ajan kuluttua.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on aikaansaatu sellainen jauhemainen tai rakeinen liisteriseos, joka on sopiva kiinnittämään tapetin seiniin tai kattoon, ja jonka muodostaa tavanomainen vesiliukoinen tai veteen dispergoituva seinäpaperiliisteri ja vahamainen hydrofiilinen aine.

Oletetaan, että hydrofiilinen, vahamainen aine katkaisee sen liimakalvon homogeenisuuden, jonka tavanomainen tapettiliisteri muodostaa kuivuessaan, mikä tekee helpommaksi irrottaa paperi seinästä joko kokonaisena tai suurina liuskoina senkin jälkeen kun liima-aine on kuivunut.

Tavanomainen vesiliukoinen tai veteen dispergoituva liima voi olla metyyliiselluloosaa, karboksimeytyyliiselluloosaa, hydroksietyyliiselluloosaa, hydroksipropyliiselluloosaa, tärkkelystä, tärkkelyseettereitä, dekstriiniä, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia tai kahden tai useamman tällaisen aineen seos.

Kuten on hyvin tunnettua, ovat hydrofiiliset, vahamaiset aineet tavallisesti synteettisiä tai plastisia tai muokattavia, ja niillä on liukas tai saippuamainen tuntu huoneenlämpötilassa. Ne sulavat lämpötiloissa yli noin 40°C hajoamatta tai muodostamatta kuituja. Niillä ei ole liimaavia ominaisuuksia.

Hydrofiilisiä, vahamaisia aineita esiintyy seuraavissa kemikaaliluokissa. Hydrofobisia vahamaisia aineita esiintyy myös seuraavissa luokissa, mutta on yksinkertaista määrätä jokaisen määrätyn aineen liukoisuusominaisuudet:

- Ryhmä (i) Polyalkyleeniglykolit ja polyalkyleenisegmenttikopolymeerit
- Ryhmä (ii) Polyalkyleeniglykoliesterit
- Ryhmä (iii) Polyalkyleeniglykolieetterit
- Ryhmä (iv) Polyolien muut esterit ja eetterit kuin polyalkyleeniglykolit
- Ryhmä (v) Rasva (C_{12-22}) happoamidit ja alkanoliamidit
- Ryhmä (vi) Polyalkyloidut amiinit, amidit, hydroksihappoesterit, kvaternääriset ammoniumemäkset ja -suolat, alkanoli- ja polyolisulfaattit ja -fosfaatit, alkyylimamiinioksidit, hydroksirasvat ja öljyt
- Ryhmä (vii) Rasva- (C_{12-22}) ja vahahappojen suolat, korkeammat (yli C_8) alkyyli- ja alkyylifenolisulfaattit, -sulfonaattit ja -fosfaatit, jolloin anioni on alkalimetalli- tai ammoniumanioni.

Erikoisesimerkkejä sellaisista vahamaisista aineista, jotka sisältyvät edellä mainittuihin ryhmiin, ovat seuraavat (jälleen seuraavien ryhmien hydrofiiliset jäsenet voidaan identifioida yksinkertaisen kokeen avulla).

- Ryhmä (i) Polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli ja polybutyleeniglykolit,
- Ryhmä (ii) Polyetyleeniglykolin, polypropyleeniglykolin ja polybutyleeniglykolin mono- ja di-esterit rasva (C_{12-22}) happojen, kuten steariinihapon ja hartsihappojen, kanssa,

- Ryhmä (iii) Rasva (C_{12-22}) alkoholien, alkyylifenolien (esim. nonyyli-fenoli), vaha-alkoholien ja polyolien (esimerkiksi glyse-riini ja sorbitoli) eetterit polyetyleeniglykolin, poly-propyleeniglykolin ja polybutyleeniglykolin kanssa. Nämä tuotteet ovat tavallisesti mono- ja di-eettereiden seoksia, mutta määrättyt valmistustekniikat aikaansaavat mono- tai di-eettereitä oleellisesti puhtaassa muodossa.
- Ryhmä (iv) Rasva (C_{12-22}) happojen, hartsihappojen ja suuren molekyyli-painon omaavien (yli 1000) aromaattisten happojen esterit dietyleeniglykolin, etyleeniglykolin, glyseriinin, poly-glyseriinin (esimerkiksi aina 10 yksikköä), sorbitolin ja sakkaroosin kanssa, ja tällaisten polyolien eetterit rasva (C_{12-22}) alkoholien, vaha-alkoholien ja alkyylifeno-lien kanssa.
- Ryhmä (v) Kookospähkinähappo-monoetanoliamiini.
- Ryhmä (vi) Polyetoksyloidut tai polypropoksyloidut C_{12-22} alkyyliamiini-t, C_{12-22} alkyyliamidit, polyolirasva (C_{12-22}) happo-esterit ja osittaiset esterit (esimerkiksi glyseriinin ja sorbitolin monostearaatit), hydroksiglyseridit, lauryyli-tai stearyylisulfaattit, lauryylisulfosukkinaattit, glyserii-nimonostearyyylisulfaatti tai fosfaatti.
- Ryhmä (vii) Natriumstearaatti.

Vahamainen materiaali valitaan edullisesti ryhmästä (i), (ii), (iii) tai (iv).

Tavanomainen tapettiliisterin painosuhte hydrofiiliseen vahamaiseen aineeseen nähden on yleensä välillä 20:80-80:20. Tavanomaista hydro-fiilistä, vahamaista materiaalia käytettäessä sopiva alue voi olla 65:35-35:65, edullisimman alueen ollessa 55:45-40:60.

Liima-aineen ja hydrofiilisen vahamaisen aineen lisäksi voivat keksin-nön mukaiset seokset sisältää myös tavanomaisia pinta-aktiivisia ai-neita, säilöntäaineita, hajusteita, värejä, kostutusaineita ja lisä-aineita seoksen juoksevuusominaisuuksien parantamiseksi (mikäli sitä myydään kuivana jauheena). Tässä viimeksimainitussa tarkoituksessa voi-daan lisätä orgaanisia tai epäorgaanisia täyteaineita, kuten puu-jauhoa, talkkia, piidioksidia, kalkkia, bentoniittia, kaoliinia yms.

Vaikkakin keksinnön mukaisia seoksia valmistetaan sopivasti kuivasekoittamalla erilaiset jauhemaiset tai rakeiset aineosat keskenään ja niitä voidaan myydä ja käyttää tällaisena jauheen tai rakeisessa muodossa, olemme todenneet, että niitä voidaan myös käyttää vesipitoisten esiseoskonsentraattien valmistamiseksi, joilla on pitkä varastoimiskestävyys ja joita käyttäjän on helpompi ja nopeampi sekoittaa haluttuun väkevyyteen kuin kuivia jauheita tai rakeita. Täten voidaan keksinnön mukaiset jauhemaiset tai rakeiset seokset liuottaa tavanomaiseen vesimäärään esimerkiksi painosuhteessa 1 osa kuivaa seosta 0,5-2,0 osaan vettä, edullisesti 1 osa kuivaseosta noin 1 osaan vettä, halutun esiseoksen muodostamiseksi. Vaihtoehtoisesti esiseos voidaan muodostaa lisäämällä ensin vesiliukoinen vahamainen materiaali ja lisäämällä sitten tavanomaista liimakomponenttia. Hydrofiilisen, vahamaisen aineen vaikutuksena on se, että se pienentää liiman sitä määrää, joka muutoin liukenisi veteen niin, että liima-aine pysyy suspensiossa. Kysymyksen ollessa tällaisista vesipitoisista esiseoksista on säilöntäaineen läsnäolo välttämättömämpää kuin kuivaseoksista kysymyksen ollessa.

Edellä kuvatuista esiseoksista voidaan pakata millä hyvänsä tavalla tavallisella tavalla esimerkiksi puristettaviin muoviputkiin, muovipakkauksiin tai peltirasioihin, ja niitä voidaan myydä ohjeilla varustettuna laimennuksen suorittamiseksi haluttuun väkevyyteen, tavallisesti laimennussuhteen ollessa 1:30-1:40. Niillä on etuna liukenemisen nopeuttaminen kuivaseoksiin verrattuna.

Seuraavat esimerkit kuvaavat esillä olevaa keksintöä:

<u>Esimerkki I</u>	<u>Paino-osaa</u>
Mettyyliselluloosajauhetta	50-60
Polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino noin 10 000	50-40
<u>Esimerkki II</u>	
Karboksimettyyliselluloosajauhetta	40-35
Polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino noin 6000	60-35
<u>Esimerkki III</u>	
Perunatärkkelystä (jauhetta)	50-65
Polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino noin 16 000	50-35

Esimerkki IVPaino-osaa

Natriumhydroksietyyliiselluloosajauhetta etyleeni- oksidipitoisuuden ollessa 2,5 yksikköä molekyyliä kohden	50-40
---	-------

Heksadesyyli/oktadesyylialkoholi-etyleenioksidikon- densaattia (eetteri), jossa 25 yksikköä etyleeni- oksidia molekyyliä (molekyyliä paino noin 1300)	50-60
---	-------

Esimerkki V

Natriumhydroksietyyliiselluloosaa (kuten esimerkissä IV)	50-35
--	-------

Steariinihapon ja polyetyleeniglykolin esterä (pää- asiallisesti monoesterä), jossa 20 etyleenioksidiyksik- köä molekyyliä (molekyyliä paino noin 1100)	50-65
---	-------

Esimerkki VI

Metyyliiselluloosajauhetta	50
----------------------------	----

Etyleenioksidi/hydrattua risiiniöljykondensaattia (60 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä), molekyyli- paino noin 3500	50
--	----

Esimerkki VII

Metyyliiselluloosajauhetta	45
----------------------------	----

Etyleenioksidi/oktadodesyyliamiinikondensaattia (15 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä), molekyyli- paino noin 1000	55
--	----

Esimerkki VIII

Metyyliiselluloosajauhetta	50
----------------------------	----

Etyleenioksidi/hydrattua talirasvahappoamidia (50 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä), molekyyli- paino noin 2500	50
--	----

Esimerkki IX

Metyyliiselluloosajauhetta	30-40
----------------------------	-------

Etyleenioksidi/nonyylifenolikondensaattia (47,5 etyleenioksidiyksikköä molekyyliä), molekyyli- paino noin 2300	70-60
--	-------

Edellä mainittujen esimerkkien mukaiset seokset lisätään annoksittain samalla sekoittaen kylmään veteen painosuhteessa 1 osa jauhetta 30-40 osaa kohden vettä. Noin puolen tunnin kuluttua on kussakin tapauksessa muodostunut kirkas geeli, jossa ei esiinny näkyviä liukenemattomia osasia. Tämä geeli levitettiin kussakin tapauksessa tavanomaiselle tapetille ja paperi kiinnitettiin kuivaan, rapattuun ja maalattuun seinään.

3, 14, 30 ja 100 vuorokauden kuluttua voitiin tapetit poistaa kuivina seinästä joko kokonaisina tai suurina kappaleina eikä jäljelle jäänyt oleellisesti ollenkaan paperijäännöksiä.

100 vuorokauden jälkeen ei ollut minkäänlaisia todisteita paperin liikkumisesta seinillä tai sen paikoittaisesta irrottumisesta siitä.

<u>Esimerkki X</u>	<u>Paino-osaa</u>
Mettyyliselluloosajauhetta	16,7
Polyetyleeniglykolia, jonka molekyylipaino noin 20 000	33,3
Vettä	50,0

Edellä mainitut aineosat sekoitettiin keskenään kahdella tavalla.

- (a) Kuivamettyyliselluloosajauhe ja polyetyleeniglykoli sekoitettiin keskenään kuivina ja lisättiin sitten hitaasti samalla sekoittaen veteen.
- (b) Polyetyleeniglykoli liuotettiin sekoittamalla veteen ja mettyyliselluloosajauhe dispergoitiin sitten hitaasti sekoittamalla.

Kussakin tapauksessa saatiin pysyvä mettyyliselluloosasuspensio polyetyleeniglykoliliuoksessa. Laimennettaessa tämä esiseos 35 osalla vettä saatiin kirkas geeli noin 10 minuutin kuluttua. Tätä geeliä ei voitu erottaa ulkonäöltään ja tarttumisominaisuuksiltaan sellaisesta geelistä, joka oli saatu lisättäessä kuivia aineosia 36 osaan vettä.

Edellä mainitut esimerkit I-X kuvaavat koeseoksia. Kaupalliset seokset sisältävät tavallisesti säilöntäainetta, kuten natriumpentakloorifenolia, tai pinta-aktiivista ainetta dispergoitumisen ja liukenemisen edistämiseksi.

Patenttivaatimukset

1. Jauhemainen tai rakeinen liimaseos, joka on sopiva kiinnittämään tapetin seiniin tai kattoon, t u n n e t t u siitä, että se sisältää tavanomaista vesiliukoista tai veteen dispergoituvaa tapettiliimaa ja vahamaista, hydrofiilistä ainetta.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että tavanomainen tapettiliima tai liisteri on mettyyliselluloosaa, karboksimettyyliselluloosaa, hydroksiettyyliselluloosaa, hydroksipropyyliselluloosaa, tärkkelystä, tärkkelyseettereitä, dekstriiniä, polyvinyylialkoholia, polyvinyyliasetaattia tai kahden tai useamman näiden seos.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vahamainen hydrofiilinen aine on polyalkyleeniglykoli.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vahamainen hydrofiilinen aine on polyalkyleeniglykoliesteri tai -eetteri.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vahamainen hydrofiilinen aine on polyoksialkyleenisegmenttikopolymeri, polyolin muu esterit tai eetteri kuin polyalkyleeniglykoli, rasvahappoamidi tai alkanoliamidi, polyoksialkyloitu amiini, amidi, hydroksietikkahappo, kvaternäärinen ammoniumemäs tai suola, alkanoli tai polyolisulfaatti tai fosfaatti, alkyyliamiinioksidi, hydroksirasva tai hydroksiöljy, rasva- tai vahahapon suola, korkeampi alkyyli- tai alkyylifenolisulfaatti tai -sulfonaatti tai -fosfaatti, alkyyliamiinioksidi tai hydroksirasva tai öljy.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyalkyleeniglykoli on polyetyleeniglykoli, polypropyleeniglykoli tai polybutyleeniglykoli.
7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että polyalkyleeniglykoliesteri tai eetteri on polyetyleeniglykolin, polypropyleeniglykolin tai polybutyleeniglykolin mono- ja/tai diesteri rasvahapon tai hartsihapon kanssa, tai polyetyleeniglykolin, polypropyleeniglykolin tai polybutyleeniglykolin mono- ja/tai di-eetterit rasva-alkoholin, korkeamman alkyylifenolin, vaha-alkoholin tai polyolin kanssa.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu esterit tai eetteri on polyetyleeniglykolin ja steariinihapon mono- ja/tai di-esteri, tai polyetyleeniglykolin ja stearyylialkoholin, nonyyliifenolin, glyseriinin tai sorbitolin mono- ja/tai di-eetteri.
9. Patenttivaatimuksen 5 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että vahamainen hydrofiilinen aine on rasvahapon, hartsihapon tai suuren molekyylipainon omaavan aromaattisen hapon esterit dietyleeniglykolin, etyleeniglykolin, glyseriinin, polyglyseriinin, sorbitolin tai sakkarosin kanssa, tai näiden polyolien eetteri rasva-alkoholin, vaha-alkoholin tai alkyylifenolin kanssa, tai polyetoksyloitu C₁₂₋₂₂ alkyyliamiini, C₁₂₋₂₂ alkyyliamidi, hydroksiglyseridi, rasvahapposulfaatti tai sulfosukkinaatti, tai glyseriininonostearyylisulfaatti tai fosfaatti.

10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että liiman ja hydrofiilisen vahamaisen aineen painosuhte on 20:80-80:20.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu suhde on 65:35-35:65.
12. Patenttivaatimuksen 10 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että mainittu suhde on 55:45-40:60.
13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää pinta-aktiivista ainetta ja/tai säilöntäainetta.
14. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää inertistä epäorgaanista tai orgaanista, osasten muodossa olevaa täyteainetta.
15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että täyteaine on puujauho, piidioksidi, kalkki, bentoniitti tai kaoliini, tai talkki.
16. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen seos, t u n n e t t u siitä, että se sisältää kostutusainetta ja/tai hajustetta ja/tai väriä.
17. Vesipitoinen esiseos, joka on sopiva laimennettavaksi vedellä liima-aineen muodostamiseksi tapettien sitomiseksi seiniin tai kattoihin, t u n n e t t u siitä, että se sisältää jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaista seosta sekoitettuna riittävän vesimäärän kanssa pääasiallisesti kaiken hydrofiilisen vahamaisen aineen liuottamiseksi ja pääasiallisesti kaikkien tavanomaisten liimakomponenttien pitämiseksi suspensiossa.
18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että patenttivaatimusten 1-16 mukaisen seoksen painosuhte veteen nähden on 1:0,5-1:2,0.
19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen esiseos, t u n n e t t u siitä, että mainittu suhde on noin 1:1.



Missing part