



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 135638

(51) Int. Cl.² C 09 J 3/14, C 09 J 7/02

(21) Patentsøknad nr. 814/73
(22) Inngitt 28.02.73
(23) Løpedag 28.02.73

(41) Alment tilgjengelig fra 25.09.73
(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 24.01.77

(30) Prioritet begjært 24.03.72, 26.07.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 14 293, P 22 36 575

(54) Oppfinnelsens benevnelse Vannoppløselig, selvklebende masse.

(71)(73) Søker/Patenthaver BEIERSDORF AG,
Unnastrasse 48,
D-2000 Hamburg 20,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner RÜDIGER HAUBER,
Hamburg,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner BRD off. skrift nr. 1569888, 2039079, 2051688

Foreliggende oppfinnelse angår en vannoppløselig, og som vandig pasta påførbar selvklebende masse som oppviser en god klebeevne, som kleber permanent ved romtemperatur, som er bestandig mot koldflyting, som har en utmerket aldringsbestandighet og som er spesielt godt egnet til fremstilling av selvklebende etiketter for de forskjelligste materialer, hvilke etiketter kleber godt på disse materialer og lett kan fjernes igjen fra disse ved hjelp av vann.

Gjenstander av glass, porselen, metaller og plaster, lakkerte eller ulakkerte, er ofte i varehus utstyrt med etiketter som kleber så godt at de kun under store vanskeligheter igjen kan fjernes fra gjenstanden. Ved forsøk på å fjerne etiketten fra gjenstanden forblir hyppig klebestoffrester igjen på gjenstanden eller etiketten går istykker og det forblir endel av denne på underlaget, noe som fører til ekstra arbeid med henblikk på rensing. Ut over dette foreligger det en fare at en del av underlaget forblir på etiketten. Dette er spesielt tilfelle når underlaget består av et ømfintlig og spaltbart materiale.

På den annen side er det i stor grad i bruk selvklebende etiketter som vel kleber mindre sterkt enn de foran beskrevne på gjenstander av de forskjelligste materialer, eller sogar alt etter typen materiale kun viser en meget liten klebeevne, men som på den annen side desto lettere uten motstand kan trekkes av fra gjenstanden. Disse benyttes i varehus og selvbetjeningsbutikker til prising av varer og påføres ved hjelp av en spesiell apparatur på de angjeldende gjenstander. For å unngå at en kjøper i bedragersk hensikt kan bytte ut en prisetikett på en dyr bruksgjenstand mot en slik én påtrykt lavere pris er denslags etiketter som vanligvis er belagt med en vannuoppløselig selvklebende masse, vanligvis utstyrt med en spesiell snittstans-

ing i form av en avbrudt bølgelinje eller lignende eller utstyrt med svekningslinjer eller soner. Allerede ved forsøk på avrivning fører dette til at etiketten går i stykker. For å lage slike snittstansinger eller svekningslinjer henholdsvis soner i hver enkelt etikett av et etikettbånd er det nødvendig med ekstra arbeidstrinn ved fremstilling av disse.

Ved de til nu vanligste selvklebende etiketter var det således forbundet med betydelige vanskeligheter å oppnå på den ene side en god klebeevne på gjenstander av de forskjelligste stoffer (universalanvendelse) og på den annen side en lett fjerning av etiketten.

Foreliggende oppfinnelse har til hensikt å frembringe en vannoppløselig selvklebende masse ved hjelp av hvilken det kan fremstilles etiketter som ved siden av en utmerket permanent klebeevne på gjenstander av de forskjelligste materialer også går i stykker ved forsøk på å rive den av fra den etiketterte gjenstand uten at det er nødvendig med spesielle snittstansinger, svekningslinjer eller lignende ting, og som på den annen side lett lar seg fjerne fra underlaget ved behandling med vann eller en vaskemiddelopløsning.

Det er funnet at denne fordelaktige kombinasjon av egenskaper kan oppnås når etikettpapir eller et annet bærer materiale, f.eks. vevnad, plastfolie eller fiberstoffer belegges med en vannoppløselig selvklebende masse med en bestemt sammensetning.

Gjenstand for oppfinnelsen er således en vannoppløselig, som vandig pasta påførbar selvklebende masse på basis av akrylsyreester-kopolymerisat- og/eller polyvinyleter-dispersjoner, inneholdende en monomer mykner og en emulgator, og massen karakteriseres ved at den beregnet på 100 vektdeler faststoff består av en blanding av

- (a) 35 til 55 vektdeler av en eller flere akrylsyreester-kopolymerisater av 80-90 vekt-% akrylsyreester med 4-10 karbonatomer i alkoholresten og 10-20 vekt-% akrylsyre, metakrylsyre, akrylnitril, vinylacetat, 2-etylheksylmaleinat, dietylmaleinat og/eller metakrylsyremetylester, som helt eller delvis kan være erstattet av polyvinyleter av vannoppløselig type,
- (b) 10 til 20 vektdeler polyvinylmetyleter
- (c) 10 til 20 vektdeler av et alkalisalt av polyakrylsyre, poly-

metakrylsyre og/eller et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre,

(d) 10 til 20 vektdeler av en monomer mykner og

(e) 10 til 15 vektdeler av en emulgator.

Mengdeforholdene for bestanddelene som utgjør blandingen kan varieres innen vide grenser som er lette å fastslå ved prøving. Derved skal også utvalget av bestanddelene skje ut fra det synspunkt at den selvklebende masse ikke gjennomsetter bæreren ved påføring og at det oppnås et klebende sjikt med god klebeevne og god dispergerbarhet etter tørking.

Selvom det i enkelttilfeller kun kan anvendes en enkelt akrylsyreester-kopolymerisat-dispersjon til fremstilling av blandingen, har det ved den praktiske utførelse av oppfinnelsen, spesielt ved fremstilling av etiketter, vist seg gunstigere å anvende en blanding av to dispersjoner av akrylsyreester-kopolymerisater med forskjellige egenskaper, hvorved det ene består av et ikke-tverrbundet akrylsyreester-kopolymerisat og det andre av et tilsvarende ved hjelp av sinkacetat tverrbundet kopolymerisat.

Fortrinnsvis bør blandingen, beregnet på 100 vektdeler faststoffinnhold av blandingen (sum av faststoffmengden av bestanddelene) inneholde:

25 til 35 vektdeler av et tverrbundet akrylsyreester-kopolymerisat

10 til 20 vektdeler av et ikke-tverrbundet akrylsyreester-kopolymerisat

10 til 20 vektdeler polyvinylmetyleter

10 til 20 vektdeler av alkaliskt av polyakrylsyre, polymetakrylsyre og/eller et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre,

10 til 20 vektdeler monomer mykner, og

10 til 15 vektdeler emulgeringsmiddel.

Derved utgjør den totale mengde av akrylsyreester-kopolymerisat-bestanddelen 35 til 55 vektdeler, beregnet på 100 vektdeler faststoff i den totale blanding.

I klebestoffblandingen ifølge oppfinnelsen virker det svakere klebende tverrbundne akrylsyreester-kopolymerisat som skjelettsubstans og gir klebemassen i tillegg en god skjærfasthet (skjærfast bestanddel), og det ikke-tverrbundne akryl-

syreester-kopolymerisat, hvilket som sådant gir en god selvklebemasse, gir klebemassen den gode klebeevne og den sterke permanente klebing på gjenstander av de forskjelligste typer (sterkt klebende bestanddel).

Fortrinnsvis bør de i dispersjonsform foreliggende akrylsyreester-kopolymerisater bestå av slike kopolymerisater som er fremstilt ved polymerisering av høye andeler 2-etylheksylakrylat eller butylakrylat med mindre andeler akrylsyre, metakrylsyre, akrylnitril, vinylacetat, 2-etylheksylmaleinat og/eller diethylmaleinat. Derved har kopolymerisater av store bestanddeler 2-etylheksylakrylat eller butylakrylat med mindre andeler av akrylsyre i ikke-tverrbundet form anvendt i kombinasjon med det samme kopolymerisat i den med sinkacetat tverrbundne form vist seg spesielt fordelaktig for det ovenfor angitte formål. Generelt kan det anvendes kopolymerisater av 80-90 vekt-% akrylsyreester med 4-10 karbonatomer i alkoholresten med 10-20 vekt-% akrylsyre, metakrylsyre, akrylnitril, vinylacetat, 2-etylheksylmaleinat, diethylmaleinat og/eller metakrylsyremetylester hvilke som sådanne oppviser selvklebende egenskaper, i form av deres vandige dispersjoner. Ved de beskrevne ifølge oppfinnelsen anvendbare akrylsyreester-kopolymerisater dreier det seg om kjente kommersielt oppnåelige produkter som også lett kan fremstilles ved kjente polymeriseringsfremgangsmåter.

Som polyvinyleterdispersjoner hvilke kan erstatte akrylsyreester-kopolymerisatdispersjonene helt eller delvis i klebestoffblandingen, hvorved det oppnås den samme fordelaktige kombinasjon av verdifulle egenskaper, har det vist seg at vandige dispersjoner av vannuoppløselige polymerisater av vinylisobutyletere og vinyletylere er spesielt egnet. Herved dreier det seg om kjente i forskjellige viskositetsområder kommersielt oppnåelige produkter med et faststoffinnhold på omtrent 50-55%, hvilke også kan fremstilles lett etter kjente polymeriseringsfremgangsmåter. Disse polyvinyleterdispersjoner av vannuoppløselig polyvinyletertype som innenfor de for disse bestanddeler angitte og på faststoffinnholdet av blandingen beregnede mengdeområder kan erstatte akrylsyreester-kopolymerisat-dispersjonene i klebestoffblandingen, skiller seg vesentlig fra de i klebestoffblandingen likeledes som bestanddel av blandingen foreliggende vannoppløselige polyvinylmetyletere.

Som alkalisalter av polyakrylsyre, polymetakrylsyre- eller et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre som alle er vannoppløselige og som i klebestoffblandingen ifølge oppfinnelsen tjener som et skjelettsubstans, foretrekkes natriumammoniumsaltet av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre (kommersielt oppnåelig under "Silkoplex 1") og natriumammoniumsaltet av polyakrylsyre. Ved siden av disse kan også natrium-, kalium- eller ammoniumsalter av de nevnte polymerisater og kopolymerisater anvendes.

Som polyvinylmetyleter er for klebestoffblandingen ifølge oppfinnelsen vannoppløselige typer av mykharpikslignende konsistens egnet, spesielt slike med en K-verdi på omtrent 40 (f.eks. kommersielt oppnåelig "Lutonal M 40"). Polyvinylmetyleteren tjener i klebestoffblandingen som mykner og som kleber.

Som monomer mykner er flytende myknere av oljeaktig konsistens, spesielt slike på ftalatbasis (f.eks. dioktylftalat, dimetylglykolftalat) egnet.

Emulgatoren som tilsettes klebestoffblandingen ifølge oppfinnelsen understøtter redispersgerbarheten av akrylsyreesterkopolymerisat- og/eller polyvinyleterdispersjonen. Den bevirker at det selvklebende sjikt som er påført en bærer delvis oppløser seg i vann og delvis sveller og deretter oppløses kolloidalt. Spesielt egnet for dette formål er særlig ikke-ioniske emulgerings- og stabiliseringsmidler, slik som fettsyreestere av flerverdige alkoholer, etoksylerede fenoler, polyvinylalkoholer og fremfor alt aromatiske polyglykoletere.

De følgende eksempler viser forskjellige sammensetninger av den vannoppløselige selvklebende masse ifølge oppfinnelsen som på grunn av kombinasjonen av de verdifulle egenskaper skiller seg fordelaktig fra andre kjente vannoppløselige selvklebende masser, samt disses anvendelse:

Eksempel 1	Eksempel 2
vektdele	vektdele
(faststoff)	(faststoff)

Akrylatdispersjon (kopolymerisat av akrylsyrebutylester og akrylsyre, tverrbundet med sinkacetat) (viskositet i den omtrent 50%-ig vandige dispersjon ved 25°C: 1,1 poise).	30	30
---	----	----

Akrylatdispersjon (kopolymerisat av akrylsyrebutylester og akrylsyre) (viskositet i den omtrent 50%-ig vandige dispersjon ved 25°C: 1.1		
---	--	--

	<u>Eks. 1 fort.</u>	<u>Eks. 2 fort.</u>
	20	10
poise)		
Polyvinylmetyleter (K-verdi: omtrent 40) ("Lutonal M 40")	20	15
Natriumammoniums salt av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre ("Silkoplex 1")	10	20
Monomer mykner (dioktylfталат)	10	15
Ikke-ionisk emulgator (aromatisk polyglykol- eter) ("Emulvin-W")	10	10

De enkelte bestanddeler blandes i en egnet beholder med røreverk i en hvilken som helst rekkefølge ved langsom innrøring, noe som kan gjennomføres uten vanskeligheter. Kun innrøring av emulgatoren bør for å unngå skumdannelse og luftinneslutninger skje meget forsiktig og spesielt langsomt.

Den oppnådde pastaformige selvklebende masse som hrnsiktsmessig innstilles på et faststoffinnhold på 40-60% ved tilsvarende fortykning med vann påføres til fremstilling av etiketter ved hjelp av vanlige påføringsinnretninger, f.eks. ved valsepåføring eller ved andre kjente metoder på etikettpapir i en slik sjiktttykkelse at det etter tørking ved 100-150°C i en trinnvis oppvarmbar varmekanal oppnår en påført mengde på omtrent 20-50 g/m². Ved enden av tørkekanalen blir det tørkede selvklebende sjikt dekket med silikonisert dekkpapir. Den selvklebende masse kan også ensidig påføres silikonisert pergaminpapir i den ovenfor nevnte sjiktttykkelse og ved slutten av tørkekanalen kasjeres på etikettpapiret ("transfer"-metoden). Det således oppnådde etikettformateriale kan deretter på vanlig måte i et stanseri skjæres til ved hjelp av to etterhverandre anbragte adskilte skjæreinnretninger slik at enkeltetikettene dannes på den måte at papirsjiktet og det derunder liggende klebesjikt gjennomskjæres uten å skjære gjennom det silikoniserte papir. Det sistnevnte tjener som bærer og avdekning for de til dette papir fremdeles klebende etiketter, inntil bruk av disse.

De således fremstilte selvklebende etiketter viser en god klebeevne, kleber utmerket på gjenstander av glass, porselen, tre, metaller, forskjellige plaster, kartong o.l., går istykker ved forsøk på avrivning fra gjenstanden under splittning av bærer materialet (förhindrer utbytting i bedragersk hensikt)

uten at enkeltetikettene må behandles særskilt på forhånd (ingen snittstansing, ingen anbringelse av svekningslinjer og/eller soner eller lignende), og lar seg ved behandling av vann eller med en vaskemiddelopløsning etter kort bløtlegningstid (2-5 minutter) lett fjerne fra gjenstanden uten at det blir igjen rester, eller det løsner av seg selv fra underlaget.

Anvendelsen av den vannoppløselige selvklebende masse ifølge oppfinnelsen er ikke begrenset til fremstilling av de vanlige etiketter. Således kan det f.eks. oppnås vannoppløselige etiketter eller klebebånd som oppnås ved at vannoppløselig papir, en vannoppløselig folie eller et vannoppløselig fiberbånd belegges med den vannoppløselige selvklebende masse. For dette formål er det dog oftest nødvendig, for å unngå gjennomfetting av bærer materialet, at materialet utstyres med en vannoppløselig grunning av polyvinylalkohol og/eller etoksyliert polyvinylalkohol før den vannoppløselige selvklebende masse påføres. Videre kan det fremstilles avdekningsbånd av papir, f.eks. kreppapir, som lar seg fjerne ved vannbehandling, spesielt slike som anvendes ved pakking og transport av sanitæranlegg, slik som badekar, vaskeskåler og lignende for å forhindre skader, under anvendelse av den vannoppløselige selvklebende masse ifølge oppfinnelsen.

Ytterligere sammensetninger av den vannoppløselige selvklebende masse ifølge oppfinnelsen fremgår av følgende eksempler:

	Eksempel 3
	Vektdeler (faststoff)
Akrylatdispersjon (kopolymerisat av 45% 2-etylheksylakrylat, 45% butylakrylat, 3% vinylacetat og 7% akrylsyre, tverrbundet med sinkacetat)	30
Akrylatdispersjon (kopolymerisat av 45% 2-etylheksylakrylat, 45% butylakrylat, 3% vinylacetat og 7% akrylsyre, ikke-tverrbundet)	20
Polyvinylmetyleter (K-verdi: omtrent 40) ("Lutonal M 40")	20
Natriumammoniumsalt av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre ("Silkoplex 1")	10
Monomer mykner på ftalsyrebasis ("Palatinol 0")	10
Ikke-ionisk emulgator (nonylfenolpolyglykoleter) ("Arkopal N-110")	10

Eksempel 4

Vektdeler
(faststoff)

Akrylatdispersjon (kopolymerisat av 80% 2-etylheksylakrylat, 8% butylakrylat, 5% metakrylsyremetylester, 5% vinylacetat, 2% akrylsyre, tverrbundet med sinkacetat)	30
Akrylatdispersjon (kopolymerisat av 80% 2-etylheksylakrylat, 8% butylakrylat, 5% metakrylsyremetylester, 5% vinylacetat, 2% akrylsyre, ikke-tverrbundet)	20
Polyvinylmetyleter (K-verdi: omtrent 40) ("Lutonal M 40")	20
Natriumammoniumsalt av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre ("Silkoplex 1")	10
Monomer mykner (dimetylglykolftalat)	10
Ikke-ionisk emulgator (aromatisk polyglykoleter ("Emulvin-W"))	10

Eksempel 5

Vektdeler
(faststoff)

Akrylatdispersjon (kopolymerisat av 45% 2-etylheksylakrylat, 45% butylakrylat, 3% vinylacetat og 7% akrylsyre, tverrbundet med sinkacetat)	30
polyvinylisobutyleterdispersjon (ca. 55%-ig vandig dispersjon, viskositet ved 25°C: 800-2500 cP (målt i "Epprecht"-viskosimeter type STV, C III) ("Lutonal I 60 D"))	20
Polyvinylmetyleter (K-verdi: ca. 40) ("Lutonal M 40")	19
Natriumammoniumsalt av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre ("Silkoplex 1")	10
Monomer mykner på ftalsyrebasis ("Palatinol 0")	10
Ikke-ionisk emulgator (nonylfenylpolyglykoleter) ("Arkopal N-110")	10
Antioksydasjonsmiddel (dioksydifenylnmetanderivat) (aldringsbeskyttelsesmiddel "ZKF")	1

Eksempel 6

Vektdeler
(faststoff)

Polyvinylisobutyleterdispersjon (ca. 55%-ig vandig dispersjon, viskositet ved 25°C: 800 - 2500 cP (målt i "Epprecht"-viskosimeter type STV, C III) ("Lutonal I 60D"))	29
Polyvinylisobutyleterdispersjon (ca. 55%-ig vandig dispersjon, viskositet ved 25°C: 1500 - 3500 cP (målt i "Epprecht"-viskosimeter type STV C III) ("Lutonal I 65D"))	20
Polyvinylmetyleter (K-verdi: ca. 40) ("Lutonal M 40")	20
Natriumammoniumsalt av et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre ("Silkoplex 1")	10

Eks. 6 forts.

Monomer mykner (dimetylglykolftalat)	10
Ikke-ionisk emulgator (aromatisk polyglykoleter) ("Emulvin-W")	10
Antioksydasjonsmiddel (dioksydifenylnmetanderivat) (aldr- ingsbeskyttelsesmiddel "ZKF")	1

Også de i henhold til eksemplene 3, 4, 5 og 6 oppnådde vannoppløselige selvklebende masser viser den samme fordelaktige kombinasjon av verdifulle egenskaper (god klebeevne, utmerket permanent klebeevne på overflater av forskjellige materialer, bestandighet mot koldflyting og aldring, lett oppløselighet i vann og vandige tilberedninger) som de i eksemplene 1 og 2 beskrevne sammensetninger. De kan anvendes for de samme, der beskrevne anvendelsesformål.

P a t e n t k r a v

1. Vannoppløselig og som vandig pasta påførbar selvklebende masse på basis av akrylsyreester-kopolymerisat- og/eller polyvinyleter-dispersjoner, inneholdende en monomer mykner og en emulgator, k a r a k t e r i s e r t v e d at massen beregnet på 100 vektdeler faststoff består av en blanding av

- (a) 35 til 55 vektdeler av en eller flere akrylsyreester-kopolymerisater av 80-90 vekt-% akrylsyreester med 4-10 karbonatomer i alkoholresten og 10-20 vekt-% akrylsyre, metakrylsyre, akrylnitril, vinylacetat, 2-etylheksylmaleinat, dietylmaleinat og/eller metakrylsyremetylester, som helt eller delvis kan være erstattet av polyvinyleter av vannuoppløselig type,
- (b) 10 til 20 vektdeler polyvinylmetyleter,
- (c) 10 til 20 vektdeler av et alkalisalt av polyakrylsyre, poly-metakrylsyre og/eller et kopolymerisat av akryl- og metakrylsyre,
- (d) 10 til 20 vektdeler av en monomer mykner og
- (e) 10 til 15 vektdeler av en emulgator.

2. Vannoppløselig selvklebende masse ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at bestanddelen (a), beregnet på 100 vektdeler faststoff består av

25 til 35 vektdeler av et tverrbundet akrylsyreester-kopoly-

135638

10

merisat og

10 til 20 vektdeler av et ikke-tverrbundet akrylsyreester-kopolymerisat.

3. Vannoppløselig selvklebende masse ifølge kravene 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at polyvinyleterdispersjonen av vannuoppløselig type som helt eller delvis kan erstatte akrylsyreester-kopolymerisat-dispersjonen består av vandige dispersjoner av polymerisater av vinylisobutyleter og/eller vinyletyleter.