



F10000935528

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT**

93552

C (15) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 04 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09J 9/00, 133/08

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	890361
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.01.89
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.01.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	29.07.89
(44) Nähtävöksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	13.01.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
28.01.88 SE 8800279 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Casco Nobel AB, Box 11550, 100 61 Stockholm, Sverige, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Palm, Per-Arne, Högbylvägen 20, 175 46 Järfälla, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Liimapuikko
Limstift

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

DE A 2301497 (C 09J 3/00), EP A 233685 (C 09J 3/14), US A 4644026 (C 08L 7/00)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Liimapuikko liiman levittämiseksi alustalle sen väliaikaiseksi kiinnittämiseksi toiselle alustalle, joka puikko sisältää sideainetta, vettä sekä muodonantavana, geelin muo-dostavana aineena 8-36 hiiliatomia sisältävän alifaattisen karboksyylihapon alkalimetalli- tai ammoniumsuolaa. Sideaineena liimapuikossa käytetään sekapolymeerin, jonka muodostavat akryylihapon C₂-C₁₀-alkyyliesterit, vesidispersion ja tahmeuttajan vesidispersion seosta. Tahmeuttajana käytetään muunnettuja mäntyöljy- ja kolofonihartseja.

Limstift för applicering av lim på ett underlag för temporär bindning mot annat underlag vilket stift innehåller bindemedel, vatten samt som formgivande, gelbildande substans ett alkalimetall eller ammoniumsalt av en alifatisk karboxylsyra som har 8 till 36 kolatomer. Som bindemedel i limstiftet användes en blandning av en vattendispersion av en sampolymer baserad på C₂-C₁₀ alkylestrar av akrylsyra och en vatten-dispergerbar klibbgivare. Klibbgivaren utgöres av modifierade tallolja- och kolofoniumhartser.

Liimapuikko - Limstift

Tämä keksintö koskee liimapuikkoa liiman levittämiseksi alustalle. Lähemmin määriteltäessä keksintö koskee puikon
5 muodossa olevaa liimaa, jolla saadaan väliaikainen kiinnittyminen, joka on mahdollista murtaa tai muodostaa uudestaan lukuisia kertoja.

10 Liima kiinteässä muodossa puikoksi valmistettuna on tunnettu esim. paperin tai kartongin liimauksessa. Tavallisesti liiman tarkoituksena on muodostaa pysyvä liimaliitos, t.s. kun pinta liimataan vastapintaan ja liima kuivuu, ei kumpaakaan pintaa voida erottaa ilman, että materiaali repeytyy rikki. Liimapuikot koostuvat pääasiallisesti kalvonmuo-
15 dostavasta polymeerista, geelin muodostavasta yhdisteestä sekä liuottimista. Kalvon muodostavina polymeereinä käytetään pysyviä liimauksia muodostavien polymeerien, esimerkiksi hydrolysoidun polyvinyyliasetaatin, polyakryylihapon suolojen, polyakryyliamidien, fenolihartsi-
20 sien sekä alkydihartsi-
20 hartsien vesiliuoksia tai vesidispersioita. Tavallisesti kysymykseen tuleva polymeeri on polyvinyylipyrrolidoni.

Geelin muodostavana, muodon antavana aineena kysymykseen tulee alalla käytetyt kaksi eri systeemiä. Toisessa käytetään 8-36 hiiliatomia sisältävien alifaattisten karboksyyli-
25 lihappojen alkali- tai ammoniumsuoloja, esimerkiksi natriumstearaattia ja toisessa sorbitolin tai bentsaldehydin reaktiotuotetta.

30 Liuottimina käytetään vettä ja/tai veden kanssa sekoitettavia liuottimia, ensi sijassa alempia yksi- tai useampi-
30 arvoisia alempialkoholeja. Esimerkkejä patenteista, joissa kuvataan tunnettua tekniikkaa, ovat US 3,576,776 sekä DE 22 04 482.

35 On tunnettua käyttää liimaa, jolla painettu ja liimattu paperisubstraatti saadaan väliaikaisesti kiinnittymään, kuten itsekiinnittyvä viestilappu (Post-it®, valmistaja 3M). Väliaikaisella kiinnityksellä tarkoitetaan, että liimapinta

voidaan kiinnittää vastapintaan, josta se voidaan poistaa ilman, että vastapintaan jää liimajälkiä sekä että tämä toimenpide voidaan toistaa lukuisia kertoja. Liimatulla paperisubstraatilla on rajoitettu käyttöalue vaikka se
5 sinänsä toimii erinomaisesti.

Tästä johtuen tämän keksinnön tarkoituksena on tarjota painoherkkä, itsekiinnittyvä, poistettavissa oleva mutta uudelleenkiinnittyvä puikon muodossa oleva liima.

10

Vaatimukset painoherkälle, itsekiinnittyvälle, uudelleenkiinnittyvälle liimalle ovat monet. Sillä täytyy olla oikein mitoitettu tahmeus niin, että liimapinta kiinnittyy riittävästi vastapintaan kiinnittymättä samanaikaisesti
15 pysyvästi, jolloin liimalla sivelty pinta voidaan irroittaa vastapinnasta ilman, että kumpikaan pinnoista rikkoutuu tai vastapintaan jää liimajälkiä. Liiman tahmeuden täytyy olla myös sellainen, että liimapinta voidaan kiinnittää ja irroittaa toistuvasti lukuisia kertoja. Tahmeuden täytyy
20 olla myös kontrolloitu pidemmän ajan, t.s. liima ei saa muodostaa pysyvää liitosta pidemmänkään ajan kuluttua.

Edelleen vaikeutena on oikean liimamäärän käyttö. Koska liiman tahmeus on suhteessa käytettyyn liimamäärään, on
25 tärkeätä saada kontrolloitu määrä liimaa substraatille, joka on tarkoitus liimata. Liian suuri määrä muodostaa liian voimakkaan tahmeuden, joka voi johtaa liimasubstraatin tai vastapinnan repeytymiseen. Liian pieni määrä sen sijaan muodostaa riittämättömän kontaktin pintojen välille.
30 Valmistettaessa edellä mainittuja liimattuja paperisubstraatteja, itsekiinnittyvän liiman liuokset tai dispersiot levitetään painomenetelmissä käytettyjen laitteiden avulla. Sellaisella laitteella on mahdollista levittää riittävän ohuet kerrokset oikein mitoitettun tahmeuden saavuttamiseksi.
35 Käytetään määriä, jotka ovat suuruusluokkaa 8-10 g/m². Sitävastoin manuaalisilla menetelmillä ei ole mahdollista levittää tällaisia liuoksia tai dispersioita niin pieniä

määriä, että tulokset olisivat hyväksyttäviä. Jos käytetään aivan liian paksuja kerroksia, saadaan paitsi liian voimakas tahmeus myös suuri määrä liuotinta pinnalle, jonka seurauksena muodostuu paperisubstraatti, jolla on epätasaisesti kääntyneet reunat (n.s. "curling").

Kuitenkin on havaittu, että valmistamalla itsekiinnittyvä liima puikon muodossa, jolla on hyvin mitoitettu kovuus, voidaan yksinkertaisella tavalla saada kontrolloitu, tasainen liimamäärä. Tällöin on mahdollista levittää yhtä pieni määrä tasaisena kerroksena kuin edellä mainituissa painomenetelmälaitteissa. Liimapuikon etuna on lisäksi se, että välttyään levityslaitteiston tukkeutumisongelmasta sekä puhdistukselta.

Liiman valmistamiseksi puikon muodossa sekoitetaan sideaine jonkin muotoisen geelinmuodostajan kanssa. Saadun puikon tulee olla pysyvä sekä helposti levitettävä sen menettämättä muotoaan. Sen tulee muodostaa tasainen kerros, ilman suurempia paksuja kasautumia tietyissä kohdissa.

Näin ollen on monia ominaisuuksia, jotka hyvin toimivan painoherkän, itsekiinnittyvän puikon muodossa olevan liiman täytyy samanaikaisesti täyttää. Liimakoostumuksella voidaan saavuttaa tyydyttävä tulos, kun sitä käytetään liuottimen tai dispersion muodossa, kuten esim. edellä mainitun itsekiinnittyvän viestilapun valmistuksessa. Jos samaa liimakoostumusta käytetään kiinteässä muodossa, ei ole todennäköistä, että se säilyttää ominaisuutensa, koska geelinmuodostaja alentaa liiman tahmeutta. Ei ole edes varmaa, että liimakoostumukset saadaan kiinteään muotoon, koska niiden yhteydessä tavallisesti käytetyt dispersion muodostavat aineet ovat herkkiä lämmölle eivätkä siten kestä kuumentamista niihin lämpötiloihin, jotka tarvitaan liimapuikon valmistuksessa.

Nyt on todettu, että patenttivaatimusten mukainen liimapuikko esimerkillisellä tavalla täyttää kaikki ne vaatimukset, jotka edellä ovat tulleet esiin. Liimapuikolle on tunnusomaista, että sideaineena käytetään sekapolymeerin, jonka muodostavat akryylihapon C_2 - C_{10} -alkyyliesterit, vesidispersion ja veteen dispergoituvan tahmeuttajan yhdistelmää, ja että eri komponentteja sisältyy siihen seuraavia määriä: sekapolymeeria 15-50 paino-% (laskettuna kuiva-aineena), tahmeuttajaa 5-30 paino-% (laskettuna kuiva-aineena), geelin muodostavaa ainetta 7-15 paino-%, ja vettä 15-60 paino-%.

Sekapolymeeriin voi sisältyä paitsi akryylihapon C_2 - C_{10} -alkyyliesterit myös akryylnitriili, akryylihapo, akryyliamidi tai näiden johdannaiset myös vinyylasetaatti. Esimerkkeinä käyttökelpoisista esterimonomeereista ovat butyyliakrylaatti, heksyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaatti. Sopivia sekapolymeeraja ovat esim. vesidispersiot, joita myydään tavaramerkkinimillä Acronal DS 3348® tai A 120®, valmistaja BASF ja vesidispersiot, joita Hoechst-Pestorp AB valmistaa ja ovat nimeltään Mowilith FD 146 S®. Sideaineena voidaan käyttää sekapolymeeria mutta on mahdollista käyttää myös kahden tai useamman edellä mainitun sekapolymeerin seosta.

Veteen dispergoituvina tahmeuttajina käytetään muunnettuja mäntyöljy- ja kolofonihartseja, ensi sijassa hartsien alempialkoholien estereitä. Esimerkkeinä voidaan mainita mäntyöljyhartsin etyleeniglykoliesterit ja kolofonin hydrattu metyyliesteri. Tahmeuttajina voidaan käyttää myös kahden tai useamman hartsidispersion seosta. On myös mahdollista, että käytetään pienimolekyylistä poly- α -metyylistyreeniä, polybuteenia ja vastaavia tahmeuden antavia hiilivetyhartseja.

Veden lisäksi liuottimina voidaan käyttää alempialkoholeja.

Geelin muodostava aine valitaan 8-36 hiiliatomia sisältävien alifaattisten karboksyylihapponen alkali- tai vastaavasti ammoniumsuoloista. Edullinen yhdiste on natriumstearaatti.

5

Voi olla myös edullista käyttää liimapuikkokoostumuksessa tunnettuja kosteutta säilyttäviä aineita sekä pinta-aktiivisia ja vaahdon estäviä aineita. Kosteuden säilyttävänä aineena voidaan käyttää esim. glyserolia.

10

Edellä mainittujen aineosien lisäksi keksinnön mukainen liimapuikko voi sisältää liimaan tavallisesti lisättyjä aineita, kuten esim. pehmittimiä, emulgointiaineita, pigmenttejä, väriaineita, täyteaineita.

15

Eri aineosia sisältyy liimapuikkoon seuraavia määriä: akryylihapoesterisekapolymeeria 15-50 paino-% laskettuna kuiva-aineena, mieluummin 25-35 %. Tahmeutinta 5-30 paino-% laskettuna kuiva-aineena, mieluummin 6-20 paino-%. Geelin muodostavaa ainetta 7-15 paino-%, mieluummin 10-11 %. Vettä 15-60 paino-%, mieluummin 30-45 %. Kosteutta säilyttävän aineen ja vaahdonestoaineen sisältyessä koostumukseen, niitä lisätään seuraavia määriä: kosteutta säilyttävä aine 2-20 paino-%, mieluummin 4-7 %. Vaahdonestoainetta 0,01-1,0 paino-%, mieluummin 0,1-0,7 %.

25

Substraatti, joka on liimattu keksinnön mukaisella liimapuikolla, kiinnittyy erinomaisesti käytännöllisesti katsoen mihin tahansa kiinteään tartuntapintaan painamalla vain kevyesti substraattia pintaa vastaan. Esimerkkeinä pinnoista, joihin liima kiinnittyy, ovat paperi, kartonki, puu, muovi, porsliini, maalatut pinnat, jne.

30

Keksinnön mukainen liimapuikko valmistetaan sopivasti siten, että kaikki komponentit paitsi geelin muodostava yhdiste, sekoitetaan. Sen jälkeen lisätään geelin muodostava yhdiste samalla voimakkaasti sekoittaen ja sekoittamista

35

jatketaan hitaasti lämpötilassa, joka on välillä 60-95 °C, mieluummin 70-85 °C, kunnes saadaan homogeeninen seos. Seoksella täytetään sopiva säiliö, jonka jälkeen se saa jäähtyä huoneen lämpötilaan. Seoksen jäähtyessä se geeliy-
 5 tyy ja huoneen lämpötilassa siitä on tullut kiinteä ja samalla säiliön muotoinen. Sopivana säiliönä voidaan käyttää esim. sellaista, joka on esitetty DE-patentissa 2327404.

10 Seuraavassa keksintöä kuvataan lähemmin suoritusesimerkein, joissa, ellei toisin mainita, osat ja prosentit ovat painosia ja vastaavasti painoprosentteja.

Esimerkki 1

15

	g
Acronal 3348®	57,7
Oulutac 30D®	26
glyseroli	5
20 Nopco 8034®	0,3
natriumstearaatti	<u>11,0</u>
	100,0

Kaikki komponentit natriumstearaattia lukuunottamatta
 25 sekoitettiin säiliössä. Sen jälkeen lisättiin natriumstearaatti samalla voimakkaasti sekoittaen ja seosta kuumennettiin öljyhauteessa (lämpötila = 95 °C) samalla hitaasti sekoittaen tunnin ajan, jonka jälkeen vielä 30 minuttia ilman sekoitusta. Seoksen lämpötila oli tällöin 75
 30 °C. Tämän jälkeen seos valettiin sopivaan säiliöön. Kun massa oli jäähtynyt, saatiin pysyvä puikko, jota oli helppo sivellä. Tahmeus oli hyvä ja liimapaperi kiinnittyi hyvin erilaisiin alustoihin. Liimapaperi voitiin irroittaa alustasta ja kiinnittää uudestaan monta kertaa ilman että jäi
 35 liimajälkiä.

Esimerkki 2

	%
Acronal A 120®	57,2
5 Oulutac 30D®	27
glyseroli	5
Nopco 8034®	0,3
natriumstearaatti	<u>10,5</u>
	100,0

10

Toistettiin esimerkin 1 mukainen menetelmä. Myös tällä koostumuksella saatiin erinomaiset ominaisuudet omaava liimapuikko.

15 Esimerkki 3

	%
Mowilith FD 146 S®	11,0
Acronal 3348®	37,0
20 Herculyn D 55 W®	18,4
Oulutac 30D®	18,5
glyseroli	5,0
Nopco 8034®	0,1
natriumstearaatti	<u>10,0</u>
25	100,0

Toistettiin esimerkin 1 menetelmä. Saatiin erinomaiset ominaisuudet omaava liimapuikko.

30 Acronal 3348® on akryylihapoesterisekapolymerin 50%:inen vesidispersio, jonka perustana on n-butyliakrylaatti, 2-etyyliheksyyliakrylaatti sekä akrylinitriili ja jota valmistaa BASF.

35 Acronal A120® on akryylihapoesterisekapolymerin 50%:inen vesidispersio, jonka perustana on n-butyliakrylaatti, 2-

ettyliheksyyliakrylaatti sekä akryylinitriili ja jota valmistaa BASF.

- 5 Mowilith FD 146 S® on vinyylasetaatin ja akryylihappeosterin sekapolymeerin 66%:inen vesidispersio, jonka valmistaja on Hoechst-Perstorp AB.

- 10 Oulutac 30 D® on muunnetun mäntyöljyhartsin 50%:inen vesidispersio, jota valmistaa Veitsiluoto Oy, Suomi.

Hercolyn D 55W® on kolofonin hydratun metyyliesterin 55%:inen anioninen vesidispersio, jota valmistaa Hercules

- 15 Nopco 8034® on vaahdonestoaine, joka sisältää piidioksidia, mineraaliöljyä sekä metakrylaattisekapolymeeria ja jonka valmistaja on Henkel-Nopco A/S, Norja.

Patenttivaatimukset

1. Liimapuikko liiman levittämiseksi alustalle sen väliaikaiseksi kiinnittämiseksi toista alustaa vasten, joka
5 puikko sisältää sideainetta, vettä sekä muodon antavana, geelin muodostavana aineena alifaattisen, 8-36 hiiliatomia sisältävän karboksyylihapon alkalimetalli- tai ammonium-suolaa, t u n n e t t u siitä, että sideaineena käytetään sekapolymeerin, jonka muodostavat akryylihapon C_2-C_{10} -alkyyliesterit, vesidispersion ja veteen dispergoituvan
10 tahmeuttajan yhdistelmää, ja että eri komponentteja sisältyy siihen seuraavia määriä: sekapolymeeria 15-50 paino-% (laskettuna kuiva-aineena), tahmeuttajaa 5-30 paino-% (laskettuna kuiva-aineena), geelin muodostavaa ainetta 7-15
15 paino-%, vettä 15-60 paino-%.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -
n e t t u siitä, että tahmeuttaja muodostuu muunnetuista mäntyöljy- ja kolofonihartseista.
20

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -
n e t t u siitä, että sekapolymeeri sisältää sekamonomeerina akryylihapon C_2-C_{10} -alkyyliestereiden lisäksi akryylinitriiliä tai vinyyliasetaattia.
25

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -
n e t t u siitä, että sekapolymeerina käytetään kahden tai useamman sekapolymeerin, jotka perustuvat akryylihapon C_2-C_{10} -alkyyliestereihin, seosta.
30

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -
n e t t u siitä, että sekapolymeeri perustuu butyyliakrylaattiin ja/tai etyyliheksyyliakrylaattiin.

35 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -

n e t t u siitä, että se sisältää myös 2-20 paino-% kosteutta säilyttävää ainetta ja 0,01-1,0 paino-% vaahdonestoainetta.

- 5 7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen liimapuikko, t u n -
n e t t u siitä, että eri komponentteja sisältyy siihen seuraavia määriä: sekapolymeeria 25-35 paino-%, tahmeuttajaa 6-20 paino-%, geelin muodostavaa ainetta 10-11 paino-% ja vettä 30-45 paino-%.

Patentkrav

1. Limstift för applicering av lim på ett underlag för temporär bindning mot annat underlag vilket stift innehåller bindemedel, vatten samt som formgivande, gelbildande substans
5 ett alkalimetall eller ammoniumsalt av en alifatisk karboxylsyra som har från 8 till 36 kolatomer, k ä n n e t e c k n a t därav, att som bindemedel används en kombination av en vattendisersion av en sampolymer baserad på $C_2 - C_{10}$ alkylestrar av akrylsyra och en vattendispergerbar klibbgivare, och
10 att de olika komponenterna ingår i följande mängder: sampolymer 15 - 50 vikt-% (räknat som torrs substans), klibbgivare 5 - 30 vikt-% (räknat som torrs substans), gelbildande substans 7 - 15 vikt-%, vatten 15 - 60 vikt-%.
2. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att klibbgivaren utgöres av modifierade tallolja- och kolofoniumhartser.
3. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att sampolymeren förutom $C_2 - C_{10}$ alkylestrar av akrylsyra innehåller akrylnitril eller vinylacetat som
20 sammonomer.
4. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att som sampolymer används en blandning av två eller flera sampolymerer baserade på $C_2 - C_{10}$ alkylestrar av akrylsyra.
- 25 5. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att sampolymeren är baserad på butylakrylat och/eller etylhexylakrylat.
6. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det även innehåller 2 - 20 vikt-% fukthållande
30 medel och 0.01 - 1.0 vikt-% skumdämpande förening.
7. Limstift enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att de olika komponenterna ingår i följande mängder: sampolymer 25 - 35 vikt-%, klibbgivare 6 - 20 vikt-%, gelbildande substans 10 - 11 vikt-% och vatten 30 - 45 vikt-%.