



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0702503-3 B1

(22) Data do Depósito: 21/05/2007

(45) Data de Concessão: 31/07/2018



(54) Título: MATERIAL DE SILICONE E MATERIAL DE LIBERAÇÃO

(51) Int.Cl.: C09J 7/00; C09J 201/00

(73) Titular(es): GIUSEPPE JEFFEREY ARIPPOL

(72) Inventor(es): GIUSEPPE JEFFREY ARIPPOL

(85) Data do Início da Fase Nacional: 21/05/2007

“MATERIAL DE SILICONE E MATERIAL DE LIBERAÇÃO”

[001] O presente relatório descritivo refere-se a uma patente de invenção para aperfeiçoamentos em material de silicone e em processo de obtenção do mesmo e para material de liberação aperfeiçoado pertencentes ao campo da indústria de artigos autoadesivos, como rótulos, etiquetas e similares; dito material de silicone sendo preparado com propriedades agregadas pelo uso da nanotecnologia e o material de liberação, liner, sendo obtido com dito material de silicone, visando ter flexibilidade e release (liberação) adequados para maior facilidade no funcionamento das máquinas de etiquetagem, que fazem aplicação de rótulos, etiquetas e similares autoadesivos em superfícies receptoras, como de embalagens ou outros.

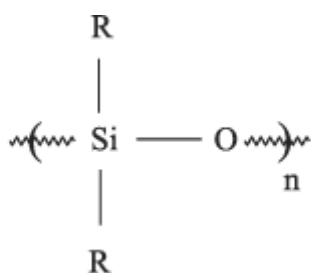
[002] Já é conhecida a fabricação de laminado adesivo sensível à pressão, PSA, e sua aplicação na fabricação de artigos autoadesivos como, por exemplo, etiquetas, rótulos ou similares; dito laminado compreendido, essencialmente: por uma camada, frontal, de papel, plástico ou outros; por camada de adesivo sensível a pressão colada na face posterior do frontal; por camada de material de silicone sobre a qual fica colado de modo a poder ser descolado o adesivo; e por camada de papel ou plástico sobre a qual fica aderida a camada de material de silicone. As camadas de material de silicone e de papel ou plástico sobre a qual o silicone fica aderido constituem o chamado liner, que protege o adesivo durante o transporte e a estocagem do artigo autoadesivo e que atua como meio de suporte e movimentação deste, durante o processo de aplicação.

[003] Usualmente, para construir um laminado PSA, é prevista a aplicação de silicone em um substrato, formando o liner; aplicação de adesivo em um outro substrato, formando o frontal; e a laminação do frontal e liner, obtendo-se finalmente a estrutura laminada tradicional.

[004] Os liners podem ser obtidos de papel ou filme polimérico. Hoje em dia, liners de filmes poliméricos têm substituído liners de papel, pois proporcionam propriedades ausentes neste último, tais como resistência mecânica, material mais firme, alta velocidade na aplicação das etiquetas, maior quantidade de etiquetas por rolo, entre outras.

[005] Assim, os liners de filmes poliméricos são revestidos com uma camada de silicone para dar um deslizamento adequado à etiqueta quando destacada.

[006] O nome silicone se refere a polímeros onde R é o radical metila (polidimetilsiloxano), conforme fórmula I abaixo. Os radicais metila da cadeia podem ser substituídos por muitos outros grupos, tais como fenila, vinila ou trifluoropropila.



[007] FÓRMULA I - Estrutura do polialquildisiloxano.

[008] As propriedades do silicone que o tornam um material de grande importância para os mais diversos setores industriais são: excelente estabilidade térmica, boa resistência à radiação UV, boas

propriedades umectantes (anti-fricção e lubricidade), inércia hidrofóbica e fisiológica, estabilidade ao cisalhamento, excelentes propriedades dielétricas, baixa tensão superficial, baixa volatilidade em altos pesos moleculares e alta volatilidade em baixos pesos moleculares.

[009] Outro assunto a ser tratado nessa patente é o uso da Nanotecnologia. A nanociência é, de forma simplificada, o estudo dos princípios fundamentais das moléculas e suas estruturas em uma dimensão de aproximadamente 1 a 100 nanômetros. Essas estruturas são conhecidas como nanoestruturas. Nanotecnologia é a aplicação dessas nanoestruturas. É necessário entender que a nano escala não se trata de moléculas de estrutura pequena e sim uma forma especial de uma estrutura pequena.

[010] As nanoestruturas não são as menores partículas já vistas anteriormente, são as menores partículas sólidas possíveis de serem manipuladas. A nano escala é única porque sua escala de tamanho confere propriedades peculiares ao material como condutividade e dureza.

[011] O uso da nanotecnologia em desenvolvimento em tintas já vem sendo divulgado pelo desenvolvimento do BIPHOR, por exemplo, parceria da Bunge e o Instituto de Química da Unicamp. O BIPHOR é um pigmento branco para tintas à base de água, fabricado a partir de nanopartículas de fosfato de alumínio. Porém, ainda não se tem conhecimento dessa tecnologia ser aplicada a desenvolvimento de siliconados aplicados nos liners tanto de filmes poliméricos quanto de papel.

[012] Muitos estudos usando partículas de sílica foram usados em coberturas de silicone como pode ser encontrado na patente US

4.027.073. Porém neste caso, é abordada uma siliconagem em forma de emulsão com pH variando entre 3,0 e 6,0 (ácido). A sílica no caso é dispersa em uma solução álcool/água. Essas composições geralmente deveriam conter hidróxido de sódio para estabilizar a dispersão e prevenir a aglomeração ou gelificação da sílica. Porém, o hidróxido de sódio não é volátil e não irá evaporar durante a cura da cobertura.

[013] Na patente US 4.624.870, Anthony eliminou o problema relacionado com uso do hidróxido de sódio pela descoberta de uma composição de cobertura contendo sílica com pH alcalino. É estabilizado pelo uso de uma base que é volátil à temperatura de cura. Essas coberturas exibem boas propriedades físicas sob diferentes condições.

[014] Como era de se esperar, contínuos estudos a fim de melhorar o uso de sílica coloidal em silicone foram efetuados. Por exemplo, como descrito na patente US 4.159.206, para se obter uma cobertura flexível foi usado uma mistura de dialquildialcóxissiloxano e alquiltrialcóxissiloxano.

[015] Na patente US 4.990.376 é proposto o uso de uma composição de cobertura contendo sílica coloidal, que confere ao material alto nível de resistência à abrasão e melhora a resistência ao cisalhamento quando exposto a uma tensão mecânica ou térmica.

[016] A presente invenção propõe o uso de nano materiais disperso em solvente orgânico e/ou silicone e adicionado à composição usual de silicone para coberturas de liners em filmes de Polipropileno Bio-orientado (BOPP), de Poliéster, e Poliolefinas.

[017] Detalhando, o material de silicone da presente invenção é usado em formulações quaisquer para aplicação em liners de filmes de plástico ou papel. No caso dessa patente foram formulados silicones em diferentes condições, com adição de material nano particulado.

[018] Uma formulação convencional de siliconado é composta por:

Silicone	5%
Sistema de catálise	0,7%
Solvente Tíner (Thinner)	94,3%

e, como tratado nessa patente, adição de diferentes porcentagens de nano material em porcentagem de sólidos.

[019] As formulações de silicone podem ser feitas usando diferentes nano materiais, entre eles: nano óxido de zinco (ZnO), nano dióxido de titânio (TiO₂), nano sílica (SiO₂), nano óxido de alumínio (Al₂O₃), entre outros. Os nano materiais foram dispersos em solvente orgânico e/ou silicone. A título de comparação, as dispersões foram feitas usando-se duas formas distintas, com agitador mecânico e em banho de ultrassom.

[020] As dispersões de nano materiais foram adicionadas a formulações de silicone.

[021] Os materiais de silicone adicionados com nano materiais foram aplicados em filmes de BOPP ou Poliéster, formando assim o material de liberação ou liner.

[022] O frontal (camadas de papel ou plástico + adesivo) e o liner obtido (filme de BOPP ou Poliéster + silicone adicionado com nano materiais) foram laminados um no outro, para realização de testes.

[023] Uma das maiores dificuldades encontradas para esse desenvolvimento é a incorporação do nano material na mistura que compõe a formulação do siliconado. O pequeno tamanho e as propriedades químicas da superfície das nanopartículas são os fatores responsáveis por tal dificuldade. Para que o Nano material agregue propriedades específicas ao produto final, é essencial que se alcance um elevado grau de dispersão deste no meio onde é adicionado. Um baixo grau de dispersão leva à formação de grandes aglomerados e o nano material passa a se comportar e apresentar características típicas de um material convencional. A dispersão é, portanto, a etapa determinante no desenvolvimento de produtos com base na nanotecnologia, o que se verifica particularmente também no material de silicone contendo nano materiais conforme a presente invenção.

[024] As dispersões de nano materiais; as composições de silicone contendo as dispersões e os liners contendo os silicones com nano materiais foram testados ao longo dos processos de obtenção através de recursos adequados.

[025] Dentro disso, existem diversas técnicas para observação de detalhes ampliados de superfícies, como, por exemplo, com lentes, usando um microscópio ótico, inventado no século XVIII. Neste século, foram desenvolvidos métodos de visualização baseados em feixes de íons ou de elétrons.

[026] Os instrumentos óticos possuem a limitação do comprimento de onda da luz visível dada pelo critério de difração de Rayleigh. Um sistema ótico, seja o olho, sejam as lentes de um microscópio, é capaz de resolver duas fontes pontuais se os correspondentes diagramas de difração estiverem suficientemente separados para serem

distinguidos. Estudando os diagramas de duas fontes luminosas Rayleigh concluiu que elas podem ser resolvidas se o máximo principal (ou central) de uma coincide com o primeiro mínimo da outra. Isto é equivalente à condição de que a distância entre os centros dos diagramas deve ser igual ao raio do disco central.

[027] Um dos instrumentos utilizados para exploração de materiais nessa escala é o Microscópio Eletrônico de Varredura.

[028] Assim, as superfícies dos materiais obtidos no presente desenvolvimento foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, em um Microscópio JEOL JSM-6460LV Scanning Electron Microscóp. As amostras analisadas foram observadas a diferentes aumentos, e alguns detalhes foram focalizados e melhor explorados.

[029] Os materiais liners foram analisados por métodos convencionais descritos na ABNT NBR 15394, que padroniza os métodos de ensaio para a verificação das características de materiais autoadesivos sensíveis à pressão.

[030] A primeira conclusão a ser mencionada é que o uso da nanotecnologia no desenvolvimento de material laminado melhora suas propriedades e afeta o release rápido.

[031] Tabela (01): Medida de Release Rápido para materiais semelhantes com modificação no sistema de siliconagem, porém mantendo-se a mesma quantidade de silicone por m^2 . O material "A" refere-se a um material liner siliconado contendo de 2 a 7% de nano material; material "B" refere-se a um liner siliconado contendo de 8-15% de nano material; e material "C" refere-se a um liner siliconado contendo 8-15% de nano material disperso no silicone. Essas porcentagens são baseadas na quantidade de sólidos dispersos.

TABELA 01

Material	Release Rápido
Siliconado Convencional	Variação de 15 a 30
Material A	16
Material B	16
Material C	17

[032] Pela tabela acima se observa um melhor controle de release e também foi possível obter valores mais baixos que o convencional, possibilitando um melhor desprendimento da etiqueta do liner nas máquinas aplicadoras.

[033] Outra propriedade afetada é a Migração. O teste de Migração consiste em medir quanto de silicone foi retirado do liner pelo adesivo. Esse teste é feito através da medida da força de peel adhesion de uma fita padrão chamada “Tesa”. Em seguida, outra fita “Tesa” é passada cinco vezes em diferentes áreas do liner siliconado, exercendo sempre a mesma força sobre a fita, e então é medida a força de peel adhesion. A diferença entre a medida do peel adhesion da fita padrão e da fita após passada no liner resulta no valor de Migração do silicone para o adesivo. Esse valor é dado em porcentagem e quanto menor for pode-se concluir que melhor foi a cura do silicone e melhor adesão do silicone ao filme.

[034] Tabela (02): Valores de Migração para liners siliconados em Bopp e Poliéster, siliconagem usual e com uso de nano material a diferentes porcentagens.

TABELA 02

Material	Migração em Poliéster
Siliconado Convencional	6

Material B	2
Material C	2

[035] Pelos valores dos resultados dos testes de Migração pode-se concluir que a adição de nano material à formulação de silicone para aplicação em filmes de BOPP e Poliéster funciona como um promotor de adesão entre o siliconado e o filme, e dessa forma proporciona uma cura completa do silicone no filme. Em porcentagens mais elevadas o nano material proporcionou melhores resultados nas propriedades do material.

[036] Para se obter um material com uma dispersão ideal do nano material, evitando a formação de aglomerado, foi necessário o uso da técnica de Ultrassom.

[037] A técnica de ultrassom consiste na transformação de energia elétrica em energia mecânica, provocando dentro de uma solução líquida um fenômeno chamado de cavitação, com frequências acima de 20.000 Hz (20 KHz). Dispersões não adequadas podem gerar aglomerados do material, e, portanto, não resultar em uma cobertura com release desejado.

[038] As figuras anexas mostram micrografias relativas às dispersões e materiais relacionados com a presente invenção, nas quais:

[039] As figs. 1 e 2 mostram micrografias (1) mostrando as diferenças na dispersão do nano material, aumento de 2000x, sendo que na figura 1 é visto material D (liner siliconado contendo de 8-15% de nano sílica, disperso em agitador mecânico; e a fig. 2 mostra material B (liner siliconado contendo de 8-15% de nano sílica) disperso em banho de ultrassom;

[040] As figs. 3, 4, 5 mostram micrografia (2) em um aumento de 2000x, dos seguintes materiais: fig. 3 mostra prova em branco; Fig. 4 mostra material A; e fig. 5 mostra material B; e

[041] As figs. 6 e 7 mostram micrografias (3) em um aumento de 2000x, sendo que a fig. 6 mostra material B (nano material disperso em solvente orgânico); e a fig. 7 mostra material C (nano material disperso na mistura solvente orgânico/silicone).

[042] Assim, as micrografias 01 (figs. 1 e 2) apresentam as diferenças entre o material disperso no ultrassom e o material disperso por agitação mecânica.

[043] As Micrografias (01) mostram as diferenças na dispersão do nano material, com aumento de 2000x considerando: (01-a) material

[044] “D” (liner siliconado contendo de 8-15% de nano material) disperso em agitador mecânico; e (01-b) material “B” (liner siliconado contendo de 8-15% de nano material) disperso em banho de ultrassom.

[045] Pelas micrografias das figs. 1, 2 pode-se observar, portanto, que no material “D”, disperso em agitador mecânico, há aglomerados maiores rodeados por uma “nuvem”, o que não ocorre no material “B”, disperso em banho de ultrassom. Portanto, a dispersão do nano material em banho de ultrassom leva a uma cobertura mais uniforme.

[046] As micrografias 02 (figs. 3, 4, 5) da (02-a) prova em branco e de dois materiais (02-b) e (02-c) a diferentes porcentagens adicionadas de nano material.

[047] Da análise de tais micrografias conclui-se, portanto, que o banho de ultrassom é um fator determinante na dispersão do nano material.

[048] Outro aspecto estudado foi o meio em que o nano material deveria ser disperso. Primeiramente, o nano material foi disperso em solvente orgânico, resultando no liner “B”, e outro teste foi dispersar o nano material em mistura de solvente orgânico e silicone, resultando no liner “C”. As micrografias (03) (figs. 6, 7) apresentam os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura.

[049] Pelas micrografias 03 (figs. 6, 7) observa-se, portanto, que não ocorreu mudança significativa em relação ao meio usado para a dispersão. Porém, os resultados de release (Tabela 02) mostram um valor pouco mais baixo para o material “B”, sendo, portanto, o solvente orgânico o meio mais adequado para dispersão. Deve-se ressaltar que o outro meio, solvente orgânico e silicone, em que o nano material foi disperso, também é uma alternativa viável para a melhora nas propriedades de release dos liners de filmes de BOPP e poliéster.

[050] Dentro da construção básica, acima descrita, o material de silicone e o material de liberação, liner, objetos da presente patente, podem apresentar modificações relativas a materiais, dimensões, detalhes construtivos e/ou de configuração funcional, sem que fujam do âmbito da proteção solicitada.

REIVINDICAÇÕES

- 1)- “MATERIAL DE SILICONE” , usado na confecção de material de liberação, liner, formado: por um substrato; e por uma camada do material de silicone aderida numa das faces do substrato; dito liner usado como elemento de suporte e proteção de artigos autoadesivos como etiquetas, rótulos e similares, dito material de silicone, compreendendo silicone, sistema de catalizador e solvente Tíner (Thinner), **caracterizado** por conter nano materiais; dito nano materiais selecionados dentre: nano óxido de zinco (ZnO) ou nano dióxido de titânio (TiO₂) ou nano sílica (SiO₂) ou nano óxido de alumínio (Al₂O₃).
- 2) - “MATERIAL DE SILICONE”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender de 2% a 15% de nano material.
- 3) - “MATERIAL DE SILICONE”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender de 8% a 15% de nano material disperso em solvente orgânico.
- 4) - “MATERIAL DE SILICONE”, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender de 8% a 15% de nano material disperso em mistura de solvente orgânico e silicone.
- 5)- “MATERIAL DE LIBERAÇÃO”, liner, obtido com o material de silicone das reivindicações 1 a 4 e compreendido, essencialmente: por um substrato; e por uma camada de material de silicone que recobre uma face do substrato; dito material de liberação, liner, usado na obtenção de artigos autoadesivos como: etiquetas, rótulos e similares, dito material de silicone compreendendo silicone, sistema de catalizador e solvente Tíner (Thinner), **caracterizado** por substrato ser compreendido por filmes de Polipropileno Biorientado (BOPP) ou Poliéster e por material de silicone contendo nano material; dito nano material

selecionado dentre: nano óxido de zinco (ZnO) ou nano dióxido de titânio (TiO₂) ou nano sílica (SiO₂) ou nano óxido de alumínio (Al₂O₃), na proporção de 2% a 15%.

6) - “MATERIAL DE LIBERAÇÃO”, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por compreender camada de material de silicone que contém de 8% a 15% de nano material disperso em solvente orgânico ou em mistura de solvente orgânico e silicone.

1 / 3

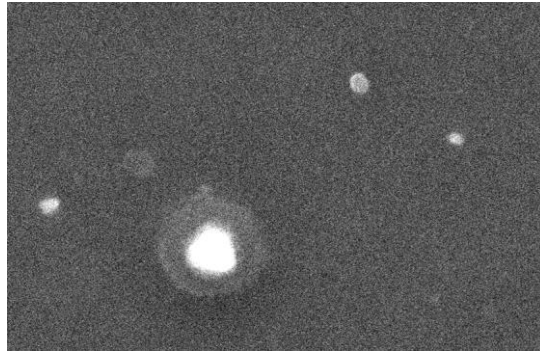


FIG. 1



FIG. 2

2 / 3

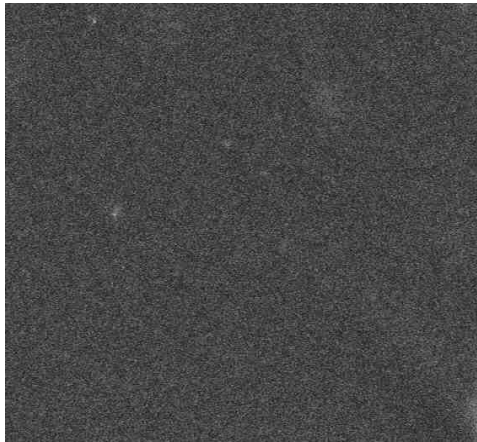


FIG. 3

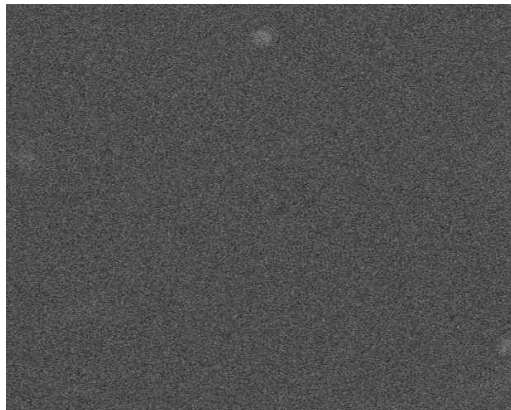


FIG. 4



FIG. 5

3 / 3



FIG. 6

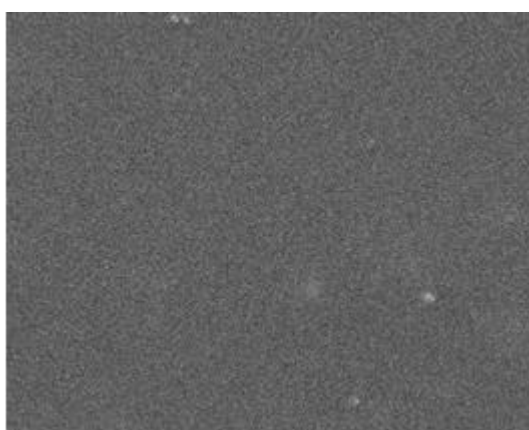


FIG. 7