



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

(21) **PI 0716113-1 A2**



(22) Data de Depósito: 12/07/2007
(43) Data da Publicação: 02/04/2013
(RPI 2204)

(51) *Int.Cl.:*
C09J 7/02
C09J 153/00
C09J 193/04
G09F 3/10

(54) **Título:** RÓTULOS NOVAMENTE DESCOLÁVEIS

(30) **Prioridade Unionista:** 05/09/2006 DE 10 2006 042 074.8

(73) **Titular(es):** Henkel AG & CO. KGaA

(72) **Inventor(es):** Annie Seiler, Holger Tönniessen, Rainer Rauberger, Ralf Grauel, Steve Hatfield

(74) **Procurador(es):** Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) **Pedido Internacional:** PCT EP2007057164 de 12/07/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/028716de 13/03/2008

(57) **Resumo:** RÓTULOS NOVAMENTE DESCOLÁVEIS. A presente invenção refere-se a um processo para colagem de rótulos sobre substratos hidrofóbicos sendo que sobre o rótulo ou sobre o substrato na área oposta ao rótulo é total- ou parcialmente aplicado um adesivo de fusão autocolante, a seguir rótulo e substrato são juntados e colados, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante é hidrossolúvel em solução alcalina e o rótulo é escolhido entre i) rótulos permeáveis à água com absorção de água (valor Cobb) maior que 0,3 g/m² por 20 segundos, ii) rótulos perfurados que nas superfícies de colagem apresentam uma perfuração ou rebaixos inferiores a 10%. Além disso, é descrito um rótulo revestido com adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel que apresenta grande absorção de água e/ou eventualmente contém na superfície colada perfurações ou rebaixos.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**RÓTULOS NOVAMENTE DESCOLÁVEIS**".

A presente invenção refere-se a um processo para colar rótulos sobre substratos, sendo que o adesivo dos rótulos colados sobre substratos
5 pode ser descolado da superfície do substrato com uma solução alcalina. Além disso, presente invenção refere-se a um rótulo revestido com adesivo de fusão autocolante novamente descolável, que depois de descolado pode ser colado particularmente sobre substratos hidrofóbicos. Além disso, é descrito um adesivo de fusão autocolante solúvel em solução alcalina.

10 Na patente WO 97/01483 é descrito um sistema de adesivos para colar rótulos, sendo descritos um adesivo de arrastamento líquido e um adesivo de sobreposição que cola os substratos on-line entre si. Eles devem ser solúveis em soluções alcalinas, isto é, o adesivo se solta com solução de hidróxido de sódio alcalina sob temperatura elevada e, assim, o rótulo pode
15 ser retirado do substrato. Uma caracterização exata dos rótulos a serem colados não foi descrita.

A patente US 3.891.584 descreve um adesivo de fusão dispersivo em água que contém de 75 a 95 partes de um copolímero de enxerto de aproximadamente 40 a 80% de monômeros de vinila e cerca de 20 a 60 %
20 em peso de polímeros de óxido de polialquileno hidrossolúveis e de 5 a 25 % em peso de resina promotora de viscosidade. O monômero de vinila é de preferência acetato de vinila ou um acrilato substituído com alquila de baixo peso molecular. O adesivo de fusão serve, entre outros, para rotular em grande velocidade garrafas reutilizáveis. Os rótulos podem ser retirados a-
25 pós breve imersão em água quente.

Na patente WO 2004/069950 é descrito um processo para fixar um rótulo transparente em um substrato, sendo que o material do substrato está presente em forma de película, que precisa apresentar um valor de absorção de água (valor Cobb) definido e sendo que a película deve apresentar
30 uma permeabilidade de vapor d'água entre 5 a 2.000 g/m². Como adesivo é descrito um adesivo líquido com viscosidade entre 1 a 500 Pas, sendo que como adesivos são descritas colas aquosas com base em amido, caseína,

EVA, PVA ou outros polímeros. Os rótulos precisam apresentar um elevado valor-Cobb, já que o material dos rótulos deve absorver a umidade do adesivo aquoso.

Além disso, existe a patente WO 02/074874, que descreve o uso de colas aquosas para colar rótulos de celulose, sendo que o peso da película deve perfazer até 100 g/m^2 . A permeabilidade de vapor d'água do filme deve ser entre 5 a 2.000 g/m^2 no decorrer de 24 horas.

É conhecida a aplicação de adesivos líquidos, particularmente aquosos, sobre rótulos de forma que os rótulos sejam revestidos on-line com o adesivo e imediatamente a seguir colados sobre o substrato. Na troca de rótulos isto leva a demoradas etapas de trabalho. Quando surgem erros na aplicação do adesivo, o processo de produção, por exemplo de garrafas, é interrompido.

Outra desvantagem dos processos conhecidos consiste no fato de que rótulos frequentemente são fabricados de películas que não são permeáveis ou são pouco permeáveis a soluções aquosas. Com isto é possível que a solução de lavagem penetre na borda do rótulo entre o rótulo e o substrato, lá dissolva o adesivo o que em geral não leva à soltura total do rótulo. Um correspondente descolamento do rótulo com soluções alcalinas aquosas é vantajosamente possível com rótulos de papel os quais, porém, não são transparentes e por isso são pouco vantajosos para muitas aplicações. Adesivos aquosos podem apresentar problemas na colagem imediata, já que para uma boa aderência, a água da camada do adesivo descoberto precisa ser primeiro escoada.

Partindo dos adesivos e processos de aplicação conhecidos, há necessidade de prover um processo para colagem de rótulos, nos quais quaisquer substratos, entre outros também substratos hidrofóbicos, possam ser colados com um rótulo, sendo que o rótulo já é revestido com um adesivo autocolante em separado, antes da colagem, e os rótulos encolados mostram boa aderência ao substrato em ambiente úmido e posteriormente podem ser completamente retirados com solução alcalina.

A solução dessa tarefa de acordo com a invenção pode ser vista

nas reivindicações. Ela consiste essencialmente em um processo no qual o material escolhido para os rótulos, que permite a passagem de água através da superfície em curto espaço de tempo, é encolado com um adesivo de fusão autocolante apropriado que possui suficiente hidrossolubilidade.

5 Além disso, são providos rótulos autocolantes revestidos com um adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel de acordo com a invenção. Além disso, é provido um adesivo de fusão autocolante que apresenta suficiente hidrossolubilidade em solução alcalina e possibilita uma completa remoção do adesivo no substrato.

10 Sob hidrossolúvel entende-se, nesta invenção, que o adesivo ou um componente de adesivo seja solúvel em água, dispersivo ou emulsionável em água. Isto pode ocorrer como dispersão grosseira ou também como solução coloidal. A dissolução pode ser feita de modo geral em fase aquosa, de preferência em soluções alcalinas. O processo também pode ser auxiliado
15 por temperaturas até 95°C e ocorre de preferência entre cerca de 50 a 90°C.

Segundo o processo de acordo com a invenção é possível aplicar o adesivo de fusão no substrato, por exemplo, uma garrafa ou lata, e então aplicar o rótulo preparado de acordo com a invenção. É preferido, no entanto, o processo em que o rótulo é primeiro revestido com um adesivo de
20 fusão autocolante apropriado.

Os adesivos de fusão autocolantes a serem empregados de acordo com a invenção são usados para colagem sobre diferentes substratos, eles são apropriados particularmente para substratos hidrofóbicos que, quando umedecidos com soluções de lavagem alcalinas, absorvem pouca
25 água ou essencialmente nenhuma água. Aqui, trata-se de materiais como vidro, metal, papel envernizado ou revestido ou papelões correspondentes e sobretudo de materiais sintéticos, por exemplo, polietilenotereftalato (PET), policarbonato, polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC) ou poliestireno. A partir destes, podem ser fabricados recipientes tais como
30 corpos ocos, cartonagens, películas ou embalagens. Nos substratos a serem colados no sentido da presente invenção trata-se particularmente de corpos ocos simétricos em rotação, tais como copos, latas, cartuchos ou também

embalagens de forma quadrada. Particularmente podem ser efetuadas colagens de materiais sintéticos recicláveis, vidro ou materiais metálicos com rótulos. Um campo de aplicação conhecido são garrafas ou engradados reutilizáveis para água mineral, bebidas alcoólicas e refrigerantes.

5 Os rótulos consistem, em geral, em materiais sintéticos termoplásticos em forma de película como polietileno, polipropileno, poliestireno, cloreto de polivinila ou polímeros orgânicos como celofane. Além disso, os rótulos também podem ter base em papel, eventualmente como películas compósitas com uma película polimérica. É preferido utilizar rótulos de uma
10 película com base em materiais sintéticos não-polares, particularmente de polipropileno (OPP) orientado, bem como, de modo particularmente preferido, películas de celofane. Pode tratar-se de películas de camada única ou de camadas múltiplas. Como material para rótulos podem ser particularmente empregadas películas opticamente transparentes. Não são feitas exigências
15 especiais em relação à forma dos rótulos. Eles podem ser quadrados, redondos ou apresentar outras formas. Podem ser, por exemplo, rótulos ao redor do objeto ou em forma de placa.

Os rótulos podem consistir particularmente em polímeros orgânicos como por exemplo celofane. Celulose está largamente disseminada na
20 natureza. Trata-se, aqui, de um biopolímero de unidades-celobiose β -1,4-ligadas. Normalmente a celulose forma cadeias hidrossolúveis não-ramificadas. O peso molar pode situar-se entre 50.000 a 500.000 g/mol (determinável pelo processo GPC). Por um processo versado na técnica conhecido prepara-se, a partir de celulose, uma solução de viscosa que pode ser
25 processada para formar películas. Pela escolha correspondente dos materiais utilizados é possível empregar películas de celulose também para embalagens de mantimentos.

Pode tratar-se de películas tingidas, estampadas, metalizadas, incolores ou transparentes. Podem ser empregadas películas de camada
30 única ou de camadas múltiplas. Usualmente as películas apresentam espessura de camada entre 5 a 300 μ m, particularmente entre 10 a 150 μ m. Películas e processos de preparação e tratamento de tais películas são do co-

nhecimento do versado na técnica.

De acordo com a invenção as películas, por exemplo, películas de camada única ou de camadas múltiplas precisam apresentar um valor Cobb (20 seg) acima de $0,3 \text{ g/m}^2$ por 20 segundos, particularmente acima de $0,5 \text{ g/m}^2$ por 20 segundos. O valor Cobb de um substrato indica com que velocidade a água em estado líquido é absorvida pelo substrato. Medições do valor Cobb são determinadas segundo DIN-EN 20535 (20°C). O tempo da medição deve abranger os primeiros 20 segundos, a absorção de água não é constante em períodos de medição mais longos.

Quanto mais alto for valor Cobb, maior será a capacidade de absorção de água do material do rótulo. No âmbito da invenção o valor Cobb (20 segundos) deve situar-se em geral abaixo de 50 g/m^2 por 20 segundos, de preferência abaixo de $20 \text{ g/m}^2/\text{min}$. Se o valor Cobb for escolhido muito alto, o rótulo colado sobre o substrato em relação a elevada umidade, água de condensação ou chuva torna-se fraco e não fornece aderência duradoura apropriada ao substrato. Além disso, deve ser garantida a absorção de água do rótulo em curto espaço de tempo, já que os procedimentos de lavagem nas instalações industriais usuais de reprocessamento de garrafas só possuem tempo limitado de permanência. O tempo de duração da medição mencionado na patente WO 2004/069950 de 5 minutos, na prática não oferece resultados apropriados.

Outra alternativa eventualmente também como propriedade adicional, pode consistir na escolha do material adequado para o rótulo, de modo que o rótulo seja perfurado, isto é, possua perfurações ou rebaixos na superfície. A superfície de perfuração deve ser 10% menor que a superfície do rótulo revestida com o adesivo, particularmente entre 0,01 a 5%, particularmente inferior a 1%. É preciso atentar para que a perfuração seja feita de maneira mais uniforme e homogênea possível, sendo ainda preferido que os orifícios das perfurações ou rebaixos sejam pequenos em relação à superfície perfurada. É particularmente preferida uma quantidade maior de orifícios de perfuração com superfícies menores. Os orifícios das perfurações em particular devem ser menores que 1 mm, particularmente menores que 0,5,

e muito particularmente preferido menores que 0,2 mm. A distância entre as perfurações deve ser dimensionada de tal forma que através do orifício de perfuração em pouco tempo a solução de lavagem possa chegar entre o rótulo aplicado e a superfície do substrato. Por esse motivo a distância pode estar abaixo de 10 mm, particularmente abaixo de 5 mm.

Quando há número suficiente de orifícios de perfuração, também podem ser empregados rótulos com valor-Cobb mais reduzido como 0,3 g/m² por 20 segundos. A descolagem por meio da solução de lavagem é então possível através de uma difusão partindo dos cantos ou dos orifícios de perfuração do rótulo. Particularmente apropriados para rótulos perfurados são rótulos transparentes para colagem com substratos transparentes, de modo que a superfície perfurada não seja opticamente notada.

Além disso, a penetração de água na camada de adesivo pode ser apoiada por modificações mecânicas. Quando as bordas do rótulo ondulam para fora, a superfície umectável é aumentada. Se o comprimento de um rótulo aumenta no processo de lavagem pode ocorrer a formação de rugas, sob as quais é possibilitada uma rápida atuação do líquido de lavagem.

Objeto da invenção são, pois, rótulos revestidos com um adesivo de fusão autocolante apropriado de acordo com a invenção. Com isto, o material dos rótulos deve apresentar ligeira absorção de água ou possibilitar boa permeabilidade de água através de aberturas ou perfurações nos rótulos. Quando é escolhido material para rótulos com elevado valor Cobb(20 segundos) a hidrossolubilidade do adesivo pode ser menor; se a absorção de água for menor, a solubilidade do adesivo deve ser maior.

No adesivo de fusão autocolante apropriado, de acordo com a invenção, trata-se de um adesivo de fusão autocolante solúvel ou dispersivo em solução alcalina com base em 5 a 50% em peso de pelo menos um polímero de base, de 15 a 85% em peso de pelo menos uma resina hidrossolúvel que apresenta um índice de acidez entre 90 mg KOH/g a 220 mg KOH/g de sólidos, de 0 a 30% em peso de pelo menos um plastificante, de 0 a 15% em peso de aditivos e substâncias auxiliares usuais, sendo que a soma dos componentes deve perfazer 100% em peso.

Sob polímeros de base entende-se, aqui, polímeros sintéticos termoplásticos, por meio dos quais são determinadas essencialmente importantes propriedades para os adesivos de fusão, tais como aderência, solidez e comportamento da temperatura. Tais polímeros podem ser, por exemplo, 5 policondensados como resinas de poliamida, copoliamidas, polieteramidas, poliesteramidimidadas, polieteresteramidas, poliesteramidas e poliésteres; polímeros como copolímeros de etileno, de etileno/acetato de vinila, de etileno/acrilato, de propileno, de (met)acrilato; copolímeros de estireno como copolímeros-SIS, -SBS, -SIBS, -SEBS; homo- ou copolímeros-PE, ou -PP amorfos ou metalocenos-catalisados; poliadutos como, por exemplo, poliuretanos não-reativos, eventualmente lineares. Polímeros preferidos são copolímeros de olefina termoplásticos, EVA, poliésteres ou copolímeros de estireno. Tais polímeros de base são conhecidos do versado na técnica e podem ser obtidos no comércio.

15 A quantidade de polímeros de base deve ser de preferência entre 5 a 50 % em peso, em relação ao adesivo de fusão total. Pode tratar-se de um polímero de base, mas também podem ser empregados vários em mistura. É preferido quando frações destes polímeros de base contêm grupos polares, por exemplo, grupos OH, NH, poliéter, COOH, SO₃H ou uretano. Estes podem ser diretamente introduzidos por polimerização na síntese 20 por meio da escolha dos monômeros, mas também podem ser introduzidos por reação através de modificação posterior da estrutura polimérica.

É vantajoso, de acordo com a invenção, que o adesivo de fusão autocolante contenha entre 0 a 40%, particularmente até 30% em relação ao 25 polímero de base, de um polímero de base que apresente grupos polares. Particularmente preferidos são aqui poliuretanos terminados em grupos OH, poliésteres contendo grupos carboxila ou grupos do ácido sulfônico, copolímeros de acrilato contendo grupos carboxila. Estes polímeros devem apresentar elevado número de grupos polares. Exemplos para isso são poliésteres com base em ácidos dicarboxílicos aromáticos como ácido ftálico ou ácido 30 tereftálico, com pelo menos um polioliol do grupo neopentilglicol, glicerina, pentaeritrita ou polieterpolióis de baixo peso molecular, particularmente pre-

feridos são ésteres com base em ácidos dicarboxílicos aromáticos contendo grupos sulfo; homo- e/ou copolímeros de ácido (met)acrílico com base em ésteres (met)acrílicos com alcanóis de C₁ a C₁₂; álcool de polivinila com massa molar superior a 1000 g/mol e/ou alquiléter de polivinila com 1 a 14 átomos no grupo alquila; poliuretanos com pelo menos um grupo OH terminal, com ponto de amolecimento entre 50 a 120°C.

Além dos polímeros de base, o adesivo de fusão autocolante deve conter pelo menos uma resina hidrossolúvel. Resinas deste tipo tornam o adesivo duradouramente aderente e melhoram a compatibilidade dos componentes do adesivo de fusão. Esta resina é empregada, em geral, em uma quantidade de 15 a 85% em peso. Trata-se aqui, por exemplo, de álcool hidroabietílico e seus ésteres, particularmente seus ésteres com ácidos carboxílicos aromáticos como ácido tereftálico e ácido ftálico; de preferência resinas naturais modificadas como ácidos resínicos de resina balsâmica, resina Tall ou resina de raiz ("Wurzelharz"), por exemplo, resina balsâmica totalmente saponificada ou alquiléster de colofônio eventualmente parcialmente hidratado com baixos pontos de amolecimento como, por exemplo, metiléster, dietilenoglicoléster, éster de glicerina e éster de pentaeritrita; copolímeros do ácido acrílico, de preferência copolímeros do ácido estireno-acrílico e resinas com base em resinas de hidrocarboneto funcionais. Como resina promotora de viscosidade é possível também empregar um alquiléster de colofônio parcialmente hidratado, sendo que o grupo alquila contém de preferência 1 a 6 átomos de carbono.

As resinas apropriadas de acordo com a invenção devem apresentar boa hidrossolubilidade. Isto pode ser influenciado na resina por grupos iônicos ou por grupos transformáveis em grupos iônicos e/ou grupos polares. O índice de acidez deve ser, particularmente, entre 90 a 220 mg KOH/g (segundo DIN 53 402). Se o índice de acidez for alto, pode ser empregada uma pequena quantidade de resina, se o índice de acidez for menor, a quantidade precisa ser aumentada. Grupos de ácidos podem ser, por exemplo, introduzidos na síntese por polimerização ou são introduzidos em uma modificação posterior.

Como componente de resina a ser empregado de acordo com a invenção é apropriado de preferência um produto reacional de colofônio-formaldeído. Trata-se aqui de um produto reacional que pode ser preparado a partir de para-formaldeído e colofônio, de preferência com índice de acidez de pelo menos 120, particularmente de 140 até 200 mg KOH/g e com ponto de amolecimento de pelo menos 50°C, de preferência de 65 até 85°C (segundo DIN 52011).

Pode ser utilizada uma resina com boa hidrossolubilidade ou também misturas. Aqui também podem ser adicionadas resinas, em quantidades menores que 30% em relação às resinas, que sozinhas não são hidrossolúveis e não apresentam grupos iônicos ou polares.

A quantidade da resina particularmente do produto reacional de colofônio-formaldeído no adesivo de fusão autocolante deveria ser de preferência de 25 a 70% em peso, em relação ao adesivo de fusão total, a fim de provocar uma rápida descolagem do rótulo da superfície do substrato.

Adicionalmente, um plastificante pode ser empregado no adesivo de fusão autocolante. O plastificante está contido no adesivo de fusão autocolante, em geral, em uma concentração de 0 a 30, de preferência em uma concentração de 5 a 25% em peso.

Plastificantes apropriados são álcoois mono- ou polivalentes, de preferência glicolmonofeniléter, hexametilenoglicol, glicerina e particularmente polialquilenoglicóis com massa molar de 200 a 6.000. São preferidos polietilenoglicóis com peso molecular de até aproximadamente 1.000, de preferência até cerca de 600. São também apropriados polipropilenoglicol e polibutilenoglicol bem como polimetilenoglicol. Como plastificantes também podem ser empregados ésteres, por exemplo, poliésteres líquidos e ésteres de glicerina tais como diacetato de glicerina e triacetato de glicerina bem como dibenzoato de neopentilglicol, tribenzoato de glicerila, tetrabenzoato de pentaeritritol e dibenzoato de 1,4-ciclo-hexanodimetanol. Finalmente, também podem ser empregados alquilmonoaminas e ácidos graxos com de preferência 8 até 36 átomos de carbono. São apropriados também óleo mineral branco e óleo mineral naftênico.

São empregados, de preferência, plastificantes com base em grupos hidrófilos, particularmente polialquilenoglicóis e derivados. Para uso relacionado com embalagens para produtos alimentícios são preferidos os óleos minerais brancos.

5 Como aditivos nos adesivos de fusão autocolantes de acordo com a invenção, podem ser empregados aditivos e substâncias auxiliares conhecidos. Aqui trata-se por exemplo de ceras, substâncias de enchimento, estabilizantes, antioxidantes e/ou corantes.

10 Substâncias de enchimento podem ser empregadas para melhorar as propriedades técnicas de uso ou de colagem. Trata-se de substâncias sólidas, inertes, como por exemplo, giz, dióxido de titânio, dióxido de silício ou outros pigmentos, em geral incolores. A fração no adesivo de fusão na maioria das vezes é inferior a 15% em peso, particularmente entre 0 a 5% em peso.

15 Como outros componentes, ao adesivo de fusão autocolante, podem ser adicionadas ceras naturais quimicamente modificadas ou sintéticas. Aqui podem ser empregadas todas as ceras compatíveis com o polímero de base. Como ceras naturais podem ser empregadas ceras vegetais, ceras animais, ceras minerais ou ceras petroquímicas. Como ceras quimicamente modificadas podem ser empregadas ceras duras como ceras éster-
20 montana, ceras-sasol, etc. Como ceras sintéticas podem ser empregadas ceras de polialquileno bem como ceras de polietilenoglicol. Em particular são empregadas de preferência as ceras petroquímicas como petrolato, ceras de parafina, microparafina bem como ceras sintéticas, particularmente ceras de polietileno com pontos de fusão entre 85 e 140°C, ceras de parafina com
25 pontos de fusão na faixa de 45 a 70°C, ceras microcristalinas com pontos de fusão na faixa de 60 até 95°C bem como ceras sintéticas Fischer-Tropsch com pontos de fusão na faixa de 100 até 115°C. A quantidade de ceras no adesivo de fusão é em geral de 0 até 25, de preferência 0 até 10% em peso.

30 Estabilizantes podem estar presentes como outra substância auxiliar. Eles têm a tarefa de impedir uma reação indesejada ou antecipada dos monômeros reativos e proteger os polímeros contra decomposição durante o processamento. Aqui são particularmente mencionados os antioxi-

dantes. Eles são usualmente adicionados ao adesivo de fusão em quantidades de até 2% em peso, de preferência quantidades de cerca de 0,1 a 1,0 % em peso.

Outro objeto da presente invenção é um adesivo de fusão autocolante consistindo em 5 a 50% em peso de pelo menos um polímero de base, 15 a 85 % em peso de pelo menos uma resina com um índice de acidez entre 90 e 220 mg KOH/g, 0 a 25% em peso de um polímero adicional que apresenta grupos hidrófilos e/ou iônicos, do grupo dos poliésteres, poliuretanos, alquilésteres do ácido poli(met)acrílico, homo- e/ou copolímeros do ácido acrílico e/ou polímeros de vinila, 0 a 30% em peso de pelo menos um plastificante, bem como 0 a 15% em peso de substâncias auxiliares e aditivos usuais, sendo que a soma dos componentes resulta em 100% em peso. A quantidade de resina hidrossolúvel é escolhida de modo que uma camada de adesivo sobre um substrato hidrofóbico em um teste de lavagem ("wash-off") a 90°C é completamente dissolvida no decorrer de 4 minutos. Pelo uso adicional de polímeros com grupos polares, a quantidade de resina necessária pode ser diminuída.

O adesivo de fusão autocolante de acordo com a invenção é, em geral, incolor. Ele deve apresentar uma viscosidade entre 300 mPas a 50.000 mPas a 150°C (medido segundo Brookfiel, EN ISO 2555). A viscosidade pode ser escolhida de acordo com o processo de aplicação do adesivo. Enquanto o processo de aplicação com rolos necessita de baixa viscosidade, a aplicação com bocais de fenda também pode ser feita com elevada viscosidade. O adesivo de fusão autocolante mostra bom comportamento de separação, isto é, a aderência no substrato é diminuída em contato com a solução de lavagem.

Os adesivos de fusão autocolante a serem empregados de acordo com a invenção, podem ser preparados segundo processos conhecidos. Por exemplo, é possível fundir os polímeros de base e o plastificante e misturá-los sob temperatura elevada sob agitação com os demais componentes do adesivo de fusão. Neste procedimento é preciso cuidar para que as temperaturas não sejam escolhidas demasiadamente altas. É igualmente

possível produzir o adesivo de fusão de modo contínuo no qual, por exemplo, os componentes de mais fácil fusão são fundidos e homogeneizados e a seguir adicionados os demais componentes. Com isto, a temperatura pode ser eventualmente diminuída. Após a homogeneização, os adesivos de fusão podem ser embalados e resfriados. Os adesivos de fusão são eventualmente colocados em embalagens adequadas que permitem facilitar o manuseio em estado autocolante. Processos deste tipo para preparação e tipos de embalagens apropriadas são de conhecimento do versado na técnica.

Os adesivos de fusão autocolantes de acordo com a invenção podem ser aplicados segundo processos conhecidos. Assim, o material dos rótulos, uma película, uma película de camadas múltiplas ou papel, pode ser processado em tiras. Estas tiras, por exemplo, podem ser submetidas a um pré-tratamento na superfície. É conhecido imprimir, estampar, forrar para formar camadas múltiplas, tais tiras ou empregar outros processos, a fim de obter uma superfície de alta qualidade e visual opticamente apropriado. No reverso das tiras é a seguir aplicado um adesivo de fusão autocolante de acordo com a invenção.

A aplicação pode ser feita sobre as tiras todas, isto é, toda a superfície é uniformemente revestida. Outro modo de aplicar o adesivo de fusão ocorre somente em partes isoladas das tiras. Isto pode ser feito, por exemplo, em forma de lâmina ou outros modelos são aplicados sobre a superfície das tiras. Isto pode ser feito, por exemplo, por raspadores, bicos de fenda larga, mecanismo impressor, aplicação por atomização, aplicação com cilindros ou revestimento por cortinas ("curtain") ou cilindros ("roller"). Após a aplicação do adesivo de fusão autocolante, a tira pode ser confeccionada em rótulos apropriados.

Em outro modo de operar, em uma primeira etapa são formados os rótulos eventualmente impressos. A seguir, estes podem ser providos no verso de um adesivo de fusão autocolante. Com isto os rótulos podem ser finamente revestidos, são aplicadas tiras, particularmente na borda do rótulo, ou podem ser aplicados modelos quaisquer. Processos de aplicação são conhecidos pelo versado na técnica. A quantidade de adesivo de fusão deve

ser de 2 a 100 g/m², particularmente de 5 a 50 g/m².

No caso do acabamento do rótulo como superfície pelo menos parcialmente perfurada, a perfuração pode ser feita em diferentes momentos. É possível, por exemplo, que o material em forma de tiras seja perfurado antes ou depois da impressão. Mas também é possível que primeiro os rótulos impressos ou eventualmente revestidos com o adesivo sejam perfurados. A perfuração pode ser escolhida segundo pontos de vista estéticos, mas de acordo com a invenção é necessário que na superfície revestida com o adesivo de fusão autocolante haja uma perfuração suficiente.

Nesse caso, antes ou após a confecção dos rótulos, é possível aplicar uma película de proteção no lado já revestido com o adesivo de fusão autocolante. Essa película de proteção tem por finalidade impedir a colagem dos rótulos entre si. Antes da colagem propriamente dita sobre o rótulo, retira-se a película de proteção ("Release-liner"). Películas de proteção deste tipo podem consistir em películas sintéticas, em geral são também conhecidos papéis revestidos com antiadesivos.

Outra forma de execução do processo aplica o adesivo de fusão sobre um material de suporte revestido com antiadesivo, por exemplo, em papel de silicone, uma película siliconizada ou uma película de teflon. Sobre esta camada de adesivo são então aplicados os rótulos individualmente ou como tira. Disto resultam rótulos revestidos, providos de uma camada de proteção destacável sobre o lado do adesivo.

De acordo com a invenção é possível colar on-line os rótulos revestidos sobre os substratos. Com isto é evitado manter estoque dos rótulos e as etapas adicionais de trabalho para enrolar e embalar os rótulos. Uma forma preferida de trabalho de acordo com a invenção cobre a parte do rótulo já revestida com adesivos de fusão autocolantes com uma película de proteção e coloca-o em uma forma que possibilita um estoque. Isto pode ser feito, por exemplo, por estocagem em pilhas ou enrolamento dos rótulos sobre um material de suporte, particularmente sobre a película de proteção. Imediatamente antes do uso para colagem, os rótulos são retirados do material de suporte e colados sobre o substrato.

Os rótulos revestidos de acordo com a invenção podem ser preparados particularmente de polímeros naturais, em particular de celofane. Outra execução preferida emprega materiais claros, translúcidos ou transparentes como material para as películas. O adesivo de fusão autocolante de acordo com a invenção deve de preferência ser igualmente claro e, em camada fina, não apresentar cor própria.

A descolagem de rótulos colados em solução aquosa é conhecida. Os substratos colados com um rótulo, por exemplo garrafas, são retirados por exemplo em uma máquina de lavar garrafas em uma solução a cerca de 1% a 5% de solução NaOH ou KOH sob temperatura de até 95°C. O processo de retirada deve ser o mais rápido possível, já que a duração do processo de lavagem é, na maioria dos casos, inferior a 5 minutos. Eventualmente é possível empregar adicionalmente também agentes que auxiliem a retirada, como correntes, esforço mecânico ou deformação térmica dos rótulos.

Com os rótulos revestidos com um adesivo de fusão autocolante de acordo com a invenção é possível que no processo de limpeza a solução de limpeza chegue em pouco tempo, através do substrato, até a superfície colada. Pelo calor e pelo contato intensivo com a solução de limpeza o adesivo dissolve e perde seu poder de aderência. Verifica-se particularmente que o adesivo solta da superfície do substrato, isto é, a superfície do substrato é normalmente isenta da aderência do adesivo. A solubilidade do adesivo é escolhida de preferência de tal maneira que não seja completamente hidrossolúvel, porém só perde sua aderência ao substrato. Por meio da solução de lavagem e dispositivos de limpeza presentes no processo é então possível eliminar da solução de lavagem grandes quantidades do adesivo juntamente com os rótulos. Aqui, aditivos em si conhecidos adicionados à solução de limpeza podem auxiliar na dissolução do adesivo e na separação da solução aquosa. Isto facilita o reprocessamento da solução de lavagem e, através do processo de colagem da presente invenção é possível obter maior compatibilidade com o meio ambiente. É preferido quando o adesivo, na sua forma emulsificada, apresenta densidade menor que a da solução de

lavagem. Isto faz o adesivo e as partes do rótulo destacado flutuarem no líquido de lavagem, podendo ser separados com mais facilidade.

O processo de acordo com a invenção é usado particularmente em embalagens, isto é, na rotulagem de papelões, de corpos ocios e de embalagens de películas.

Um emprego particularmente vantajoso de acordo com a invenção é a reciclagem de garrafas descartáveis de vidro ou com base em PET. Com o processo de colagem de acordo com a invenção, o tempo de contato com a solução de lavagem pode ser reduzido, a concentração da base pode eventualmente ser diminuída e a temperatura da água reduzida. Com emprego do adesivo apropriado de acordo com a invenção a superfície do substrato é menos poluída ou não-poluída com resíduos de adesivo. Os substratos recicláveis podem ser garrafas inteiras, no entanto, partes de tais recipientes também podem ser correspondentemente processados.

Pela escolha de material apropriado das películas dos rótulos em combinação com os adesivos autocolantes apropriados de acordo com a invenção é possível, também sob umidade, obter colagens estáveis antiderapantes dos rótulos sobre os substratos, particularmente substratos duros, hidrófugos. Este, no entanto, sob as condições conhecidas são facilmente destacáveis em solução alcalina aquosa. Com isto são obtidas superfícies de substratos com somente poucos resíduos de adesivos.

Exemplo de adesivos de fusão autocolantes:

15 partes em peso de um copolímeros SIS (Vector 4111, Shell), 32 partes em peso de uma resina contendo grupos de ácidos (Foral AXE) com um índice de acidez de cerca 165, 18 partes em peso de um óleo mineral branco (Pioneer 0352) e 0,5 partes em peso de um estabilizante (Irganox B 225, Ciba) são fundidos sob agitação a cerca de 190°C e homogeneizados. A estes são misturadas, a cerca de 160°C, 15 partes em peso de um copolímero SBS (Vector 4461-D Shell), 20 partes em peso da resina contendo grupos de ácidos. O adesivo de fusão é separado em porções e resfriado. Ele forma uma massa branca ligeiramente opaca.

Exemplo de colagem:

O adesivo fundido é aplicado com um raspador, em espessura de camada de 12 g/m^2 , sobre um rótulo (7 x 5 cm) de uma película com base em celofane, espessura de camada $125 \mu\text{m}$, valor-Cobb $0,55 \text{ g/m}^2$ por 20 segundos. O rótulo é aplicado sobre um corpo de teste de alumínio, vidro e PET.

A colagem é estável em teste de água de condensação durante 5 horas.

Um corpo de teste é submetido ao teste de lavagem ("wash-off") a 80°C . Após 5 minutos pode ser observada a completa descolagem do rótulo.

Exemplo de comparação de colagem:

O mesmo adesivo de fusão é aplicado sobre um rótulo de celofane com a mesma solidez, com valor-Cobb $0,25 \text{ g/m}^2$ por 20 segundos. O rótulo é colado e testado em meio alcalino em relação à descolagem. A colagem / o rótulo, após 4 minutos no teste de lavagem em relação à maior parte, ainda não descolou.

Uma comparação dos valores-Cobb das películas em ciclos de teste mais longos fornece critérios de seleção impróprios.

Película de acordo com a invenção: Cobb (60 segundos) $0,95 \text{ g/m}^2$ por 60 segundos.

Película de comparação: Cobb (60 segundos) $1,15 \text{ g/m}^2$ por 60 segundos.

Teste de lavagem ("wash-off"):

Um recipiente contendo 2% de NaOH aquoso é agitado e aquecido até 80°C . Um corpo de teste revestido é mergulhado e vagarosamente rodado de modo oscilante. É determinado o tempo de descolamento do rótulo.

Teste de água de condensação:

Um corpo de teste resfriado internamente a 4°C é colocado em uma atmosfera saturada com água, a uma temperatura de 40°C . A estabilidade da colagem é avaliada.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para colagem de rótulos sobre substratos hidrofóbicos sendo que sobre o rótulo ou sobre o substrato, em uma superfície oposta ao rótulo é total- ou parcialmente aplicados um adesivo de fusão autocolante, e a seguir os rótulo e substrato são juntados e colados, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante é hidrossolúvel em solução alcalina e o rótulo é escolhido entre i) rótulos permeáveis à água com absorção de água (valor Cobb) maior que $0,3 \text{ g/m}^2$ por 20 segundos, ii) rótulos perfurados que nas superfícies de colagem apresentam uma perfuração ou rebaixos inferiores a 10%.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o rótulo do lado do substrato, particularmente em duas arestas longitudinais opostas, é total ou parcialmente revestido com o adesivo de fusão autocolante.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o rótulo é impresso.

4. Processo de acordo a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o rótulo é um rótulo transparente.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o rótulo é um rótulo de celofane.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a absorção de água do rótulo é maior que $0,5 \text{ g/m}^2$ por 20 seg até 50 g/m^2 por 20 seg.

7. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o rótulo apresenta uma superfície de perfuração inferior a 1% e os orifícios de perfuração são menores que 0,2 mm.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o substrato consiste em material sintético ou metal ou apresenta um superfície em material sintético ou de metal, particularmente de PE, PP, PET, PVC.

9. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o substrato é simétrico em rotação, particu-

larmente uma garrafa, lata ou copo.

10. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante é aplicado a uma temperatura entre 80 até 190°C.

5 11. Processo de acordo com uma das reivindicações de 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o rótulo, após a aplicação do adesivo, é provido de uma camada de proteção destacável ("release liner") e pode ser armazenado.

10 12. Rótulo revestido com um adesivo de fusão hidrossolúvel, caracterizado pelo fato de que o rótulo é escolhido de i) rótulos permeáveis à água com uma absorção de água (valor Cobb) maior que 0,3 g/m² por 20 seg., ii) rótulos perfurados que apresentam na superfície colada uma perfuração ou rebaixos inferiores a 10%.

15 13. Rótulo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a absorção de água situa-se entre 0,5 g/m² por 20 seg. até 50 g/m² por 20 seg. e/ou a superfície dos orifícios de perfuração é de 0,01 até 1% da superfície revestida com o adesivo.

20 14. Rótulo de acordo com a reivindicação 12 ou 13, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante contém de 15 a 85% de uma resina hidrossolúvel com um índice de acidez entre 90 até 220 mg KOH/g, particularmente 120 até 200 mg KOH/g.

25 15. Rótulo de acordo com uma das reivindicações de 12 a 14, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante apresenta até 20% em peso de um polímero de base contendo grupos iônicos ou polares.

30 16. Rótulo de acordo com uma das reivindicações de 12 a 15, caracterizado pelo fato de que o rótulo consiste em uma película sintética ou em uma película de celofane.

17. Rótulo de acordo com uma das reivindicações de 12 a 16, caracterizado pelo fato de que o rótulo é transparente.

30 18. Rótulo de acordo com uma das reivindicações de 12 a 17, caracterizado pelo fato de que o rótulo é provido de uma película de proteção destacável no lado revestido com o adesivo.

19. Adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel para colagem de rótulos, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão contém pelo menos de 5 a 50% em peso de um polímero de base bem como 15 a 85% em peso de uma resina, sendo que a resina apresenta um índice de acidez entre 90 mg KOH/g até 220 mg KOH/g, bem como outros plastificantes e/ou aditivos.

20. Adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que são contidos entre 25 a 70% em peso de resina, bem como 0 a 30% em peso de um polímero de base que contém grupos polares, grupos iônicos ou grupos que podem ser transformados em grupos iônicos.

21. Adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel de acordo com a reivindicação 19 ou 20, caracterizado pelo fato de que o polímero apresentando grupos polares é escolhido de poliacrilatos, poliuretanos ou poliésteres.

22. Uso de um adesivo de fusão autocolante como definido em uma das reivindicações de 19 a 21 para colagem de rótulos com uma elevada absorção de água sobre substratos hidrofóbicos, sendo que a colagem é novamente solta em solução alcalina.

RESUMO

Patente de Invenção: "**RÓTULOS NOVAMENTE DESCOLÁVEIS**".

A presente invenção refere-se a um processo para colagem de rótulos sobre substratos hidrofóbicos sendo que sobre o rótulo ou sobre o substrato na área oposta ao rótulo é total- ou parcialmente aplicado um adesivo de fusão autocolante, a seguir rótulo e substrato são juntados e colados, caracterizado pelo fato de que o adesivo de fusão autocolante é hidrossolúvel em solução alcalina e o rótulo é escolhido entre i) rótulos permeáveis à água com absorção de água (valor Cobb) maior que 0,3 g/m² por 20 segundos, ii) rótulos perfurados que nas superfícies de colagem apresentam uma perfuração ou rebaixos inferiores a 10%. Além disso, é descrito um rótulo revestido com adesivo de fusão autocolante hidrossolúvel que apresenta grande absorção de água e/ou eventualmente contém na superfície colada perfurações ou rebaixos.