(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 087**

(51) Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
B65B 3/26 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2013** **PCT/US2013/024298**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013** **WO13116612**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2013** **E 13707939 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.04.2017** **EP 2809518**

(54) Título: **Etiquetas compatibles con contracción de módulo bajo**

(30) Prioridad:

02.02.2012 US 201261594225 P
15.05.2012 US 201261647224 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.07.2017

(73) Titular/es:

AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
150 North Orange Grove Bvld.
Pasadena, CA 91103, US

(72) Inventor/es:

HENDERSON, KEVIN, O.

(74) Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 625 087 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Etiquetas compatibles con contracción de módulo bajo

Campo

La presente materia objeto se refiere a conjuntos de etiquetas y, más particularmente, a conjuntos de etiquetas multicapa para envases termocontraíbles.

Antecedentes

Se han usado ampliamente recipientes de paredes flexibles contraíbles, tales como bolsas o sacos, o envoltorios termocontraíbles para envasar y/o encapsular una amplia variedad de productos. Una aplicación principal de los recipientes o envoltorios termocontraíbles es envasar productos alimenticios perecederos tales como carnes rojas y de aves. Por lo general, un producto alimenticio se coloca dentro de una bolsa termocontraíble, el aire se retira o se evacua de otro modo del interior de la bolsa, la bolsa se cierra herméticamente y luego la bolsa se somete a un calentamiento rápido para inducir la contracción de la bolsa sobre el contenido de la bolsa, por ejemplo, el producto alimenticio. Después de envasar y contraer, se aplican entonces una o más etiquetas de papel o película al exterior de la bolsa como se desee para transmitir información, como el contenido de la bolsa, peso, fecha de caducidad, proveedor, etc. De forma alternativa, o además de aplicar etiquetas de papel o película, también se imprime directamente sobre la bolsa exterior después de la contracción.

Aplicar etiquetas de papel o de película o imprimir en el exterior de una bolsa contraída u otro recipiente de paredes flexibles es difícil y presenta numerosas cuestiones. Después de la contracción, la bolsa o el recipiente de paredes flexibles, por lo general, muestra un contorno irregular que se corresponde con los contenidos de la bolsa o del recipiente. Como se apreciará, aplicar y retener etiquetas en superficies no planas irregulares es un reto y puede requerir técnicas de aplicación y adhesivos o estrategias de sujeción particulares. Imprimir sobre superficies no planas irregulares también es particularmente difícil.

En vista de estas y otras cuestiones, sería deseable proporcionar un sistema y método de envasado en el que se pudiera evitar el etiquetado o la impresión poscontracción, pero mediante el cual se pudiese proporcionar la información deseada y similares en el envase exterior. El documento WO00/13887 divulga un conjunto de etiqueta multicapa no orientado, adecuado para aplicarlo a un envase termocontraíble, que comprende una capa central que comprende una mezcla de un 70 % de un copolímero de propileno aleatorio y un 30 % en peso de etilenvinilacetato (EVA), y una primera y segunda capas imprimibles, las cuales comprenden una mezcla de un 50 % en peso de homopolímero de propileno y un 50 % en peso de EVA.

Sumario

Las dificultades y los inconvenientes asociados con las prácticas previas se superan en los presentes conjuntos de etiquetas, artículos o envases que contengan conjuntos de etiquetas, y métodos relacionados.

En otro aspecto, la presente materia objeto proporciona un conjunto de etiqueta multicapa no orientado adaptado para su aplicación a un envase deformable. La etiqueta comprende una capa central que incluye al menos una proporción mayoritaria de etilenvinilacetato (EVA). La capa central define una cara externa y una capa interna dirigida opuestamente. La etiqueta también comprende una capa externa receptora de impresión dispuesta en la cara externa de la capa central. La capa externa receptora de impresión incluye una mezcla que incluye etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP), y (ii) poli(alcohol vinílico) (PVOH). El conjunto de etiqueta también comprende una capa externa receptora de impresión dispuesta en la cara externa de la capa central. La capa interna incluye etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP).

En otro aspecto, la presente materia objeto proporciona un método para etiquetar un sustrato termocontraíble. El método comprende proporcionar un conjunto de etiqueta multicapa no orientado que incluye una capa central que tenga al menos una proporción mayoritaria de etilenvinilacetato (EVA), una capa externa dispuesta sobre la capa central, una capa interna dispuesta sobre la capa central y al menos una región de adhesivo dispuesta sobre la capa interna. El método también comprende proporcionar un sustrato termocontraíble que tenga una superficie externa. El método también comprende adherir el conjunto de etiqueta a la superficie externa del sustrato termocontraíble para formar un conjunto intermedio. Y el método, adicionalmente, comprende someter el conjunto intermedio a condiciones que darán como resultado la termocontracción del sustrato, mediante el cual el sustrato experimenta un cambio dimensional en al menos una dirección en la región de la etiqueta adherida al mismo.

Como se comprenderá, la materia objeto descrita en el presente documento es susceptible de otras y diferentes realizaciones y sus diversos detalles son susceptibles de modificaciones en varios aspectos, todo sin apartarse de la materia objeto reivindicada. En consecuencia, las figuras y las descripciones han de considerarse como ilustrativas y no restrictivas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una vista de sección transversal esquemática de una versión de un conjunto de etiqueta multicapa de acuerdo con la presente materia objeto.
La figura 2 es una vista de sección transversal esquemática de otra versión de un conjunto de etiqueta multicapa de acuerdo con la presente materia objeto.
La figura 3 es una vista de sección transversal esquemática del conjunto de etiqueta de la figura 1 aplicado a un sustrato termocontraíble antes de la contracción por calor.
La figura 4 es una vista de sección transversal esquemática del conjunto de etiqueta y sustrato de la figura 3 después de la contracción por calor.
La figura 5 es un gráfico que ilustra la contracción de la dirección de la máquina de dos muestras de etiquetas y un material termocontraíble disponible en el mercado.
La figura 6 es un gráfico que ilustra el módulo de almacenamiento de las mismas dos muestras de etiquetas y el material termocontraíble disponible en el mercado evaluado en la figura 5.
La figura 7 es un gráfico que compara la conformabilidad de cuatro muestras de etiquetas y una película convencional.
La figura 8 es un gráfico que compara la resistencia al troquelado de las muestras y la película evaluadas en la figura 7.

Descripción detallada de las realizaciones

La presente materia objeto se refiere a etiquetas multicapa que pueden adherirse a un sustrato, envase o recipiente termocontraíble antes de termocontraer el sustrato. Una vez aplicada, la etiqueta y el sustrato se pueden someter a una o más operaciones para inducir o causar la contracción por calor del sustrato. A medida que el sustrato experimenta deformación, es decir, se contrae, la etiqueta se acomoda a los cambios dimensionales y/o tensiones del sustrato de una manera tal que la etiqueta evita la formación de arrugas, pliegues y otros defectos estéticos indeseables. En muchas realizaciones, la etiqueta no está orientada o estirada y, por tanto, por sí misma, no es termocontraíble. Sin embargo, cuando se aplica a un sustrato termocontraíble que se somete posteriormente a una operación de contracción por calor, la etiqueta acompaña pasivamente al sustrato durante la deformación. Este fenómeno se explica más detalladamente en el presente documento.

Las etiquetas multicapa comprenden una capa central, una capa externa receptora de impresión y una capa interna. La capa central está dispuesta entre la capa externa y la capa interna. La capa central define una cara externa y una capa interna dirigida opuestamente. La capa externa receptora de impresión está dispuesta en la cara externa de la capa central. La capa interna está dispuesta en la cara interna de la capa central. En determinadas versiones de la etiqueta, también se incluyen una o más capas de unión. Los detalles adicionales de cada capa en el conjunto de etiqueta son los siguientes.

Capa central

La capa central está, por lo general, dispuesta en el interior de un conjunto de etiqueta multicapa. En determinadas versiones de las etiquetas, la capa central constituye el componente mayoritario, es decir, la capa, del conjunto multicapa en términos de grosor y/o peso.

La capa central incluye al menos una porción mayoritaria de etilenvinilacetato (EVA). La capa central puede formarse a partir de una variedad de materiales siempre que el material presente un punto de reblandecimiento o temperatura de reblandecimiento que sea menor que la temperatura de termocontracción del sustrato, envase o recipiente al que está unida la etiqueta. Específicamente, la temperatura de reblandecimiento se expresa como el punto de reblandecimiento Vicat, como se conoce en la técnica. Por lo general, el material de la capa central también presenta un módulo que es menor que el del sustrato, envase o recipiente a la temperatura de termocontracción. El término "módulo" tal como se usa en el presente documento se refiere al módulo de Young, que es la relación entre la tensión y la deformación (o la pendiente de una curva tensión-deformación). El módulo de Young también se conoce como el módulo de elasticidad o módulo de tracción. Estas características permiten que la etiqueta se adapte fácilmente al sustrato de deformación y se acomode al mismo durante la contracción por calor.

La capa central incluye etilenvinilacetato (EVA). Los grados aceptables de etilenvinilacetato que están disponibles en el mercado incluyen CELANESE ATEVA 1821 y 1807A, ambos disponibles en Celanese de Edmonton, Alberta, Canadá. Estos materiales contienen un 18 % de acetato de vinilo y presenta unos índices de fusión (MI) de 3,0 y 0,7, respectivamente.

También se contempla que la capa central también puede incluir una o más alfa-olefinas que se combinan mediante mezclas con el etilenvinilacetato. En estas realizaciones, se combinó una proporción mayoritaria de etilenvinilacetato con una proporción minoritaria de al menos una alfa-olefina. En determinadas versiones, la capa central comprende aproximadamente un 60 % de etilenvinilacetato y aproximadamente un 40 % de alfa-olefina(s). La(s) alfa-olefina(s) pueden incluir una alfa-olefina de etileno. Un ejemplo de una alfa-olefina adecuada que está

disponible en el mercado es TAFMER A-4070S de Mistui Chemicals America, Inc., de Rye Brook, Nueva York.

Se entenderá que de ninguna manera la presente materia objeto está limitada a ninguno de estos materiales o aspectos descritos para la capa central. En su lugar, se puede utilizar una amplia variedad de materiales y de combinaciones de materiales para la capa central. También se contempla utilizar capas centrales múltiples, como en los ejemplos descritos en el presente documento.

Capa externa receptora de impresión

La capa externa receptora de impresión está dispuesta sobre la capa central y, más particularmente, sobre o a lo largo de la cara externa de la capa central. La capa externa receptora de impresión está adaptada para recibir impresiones u otras indicaciones y proporcionar una cara externa atractiva para el conjunto de etiqueta. Se pueden incluir una variedad de materiales en la capa externa.

En una versión, la capa externa incluye etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP). En otra versión, la capa externa incluye poli(alcohol vinílico) (PVOH). Para capas externas que incluyen etilenvinilacetato y homopolipropileno, también se contempla incluir una o más alfa-olefinas e incluir además uno o más agentes antibloqueo o antibloqueadores suplementarios. Las composiciones representativas para la capa externa incluyen, pero no se limitan a, (i) aproximadamente un 65 % de etilenvinilacetato, aproximadamente un 25 % de homopolipropileno y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo suplementario; (ii) aproximadamente un 39 % de etilenvinilacetato, aproximadamente un 26 % de alfa-olefina(s), aproximadamente un 25 % de homopolipropileno y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo suplementario; (iii) aproximadamente un 65 % de etilenvinilacetato, aproximadamente un 25 % de homopolipropileno y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo suplementario; y (iv) aproximadamente un 100 % de poli(alcohol vinílico) .

Los grados de etilenvinilacetato disponibles en el mercado e indicados anteriormente para su uso en la capa central se pueden usar en la capa externa receptora de impresión. La alfa-olefina disponible en el mercado e indicada anteriormente para su uso en la capa central se puede usar en la capa externa receptora de impresión. Un ejemplo de un homopolipropileno adecuado y que está disponible en el mercado es P4G3Z-050F de Flint Hills Resources, de Longview, Texas. El material presenta un índice de flujo de fusión (MFR) de 4,2. Ejemplos representativos de agentes antibloqueo suplementarios incluyen AMPACET 401960 (Sea- block 4), disponible en Ampacet Corporation, de Tarrytown, Nueva York. Se cree que ese agente antibloqueo es un 3 % poli(metilmetacrilato) (PMMA) en homopolipropileno. Un ejemplo de un poli(alcohol vinílico) (PVOH) está disponible en el mercado bajo la designación de G-POLYMER OKS 8049P de Nippon Gohsei, de Osaka, Japón.

En determinadas realizaciones, la barrera para reducir la transmisión de oxígeno y olor tal como sulfuro de hidrógeno comprende preferiblemente EVOH y, más preferiblemente, G-EVOH. Es decir, los conjuntos de barrera multicapa preferidos incluyen preferiblemente una capa que incluye al menos EVOH y G-EVOH. El EVOH o G-EVOH se incorpora a casi cualquier concentración; sin embargo, las concentraciones típicas en una capa varían de aproximadamente un 40 % a aproximadamente un 100 %; preferiblemente, de aproximadamente un 50 % a aproximadamente un 100 %; y, más preferiblemente, de aproximadamente un 60 % a aproximadamente un 100 %. Para determinadas aplicaciones, se contempla que se use G-EVOH y, preferiblemente, se puede usar un grado particular de copolímero de etileno-alcohol vinílico disponible en el mercado bajo la designación de G-SOARNOL, de Nippon Gohsei. En comparación con el EVOH convencional, los polímeros G-SOARNOL presentan una cristalinidad relativamente baja y un punto de fusión bajo, y una transparencia, orientabilidad y capacidad de contracción relativamente altas. El sistema del polímero G-SOARNOL presenta propiedades de barrera incrementadas en comparación con el EVOH convencional. Aunque no se desea ligar a ninguna teoría en particular, se cree que el G-SOARNOL de Nippon está disponible en el mercado bajo las designaciones de SG634B y SG654B. Se cree que estos materiales son copolímeros de EVOH y poli(alcohol vinílico) (PVA). Se indica que el material SG654B presenta un índice de flujo de fusión de 3,5 g/10 min (ISO 130 230 C, 2,16 kg). El uso de G-SOARNOL transmite a la capa resultante una barrera de gas más alta a un módulo más bajo. Básicamente, el G-SOARNOL actúa como un EVOH de alto contenido en etileno mientras que mantiene la funcionalidad asociada a un EVOH de bajo contenido en etileno. El G-EVOH también se conoce como G-Polímero.

Se entenderá que de ninguna manera la presente materia objeto está limitada a ninguno de estos materiales o aspectos descritos para la capa externa. En su lugar, se puede utilizar una amplia variedad de materiales y de combinaciones de materiales para la capa externa.

Capa interna

El conjunto de etiqueta también incluye una capa interna que está dispuesta en la cara interna de la capa central. Por lo general, la capa interna proporciona una cara para recibir o poner en contacto una capa adhesiva tal como se describe con mayor detalle en el presente documento. La capa interna puede incluir una mezcla de etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP). En un ejemplo, la capa interna incluye aproximadamente un 65 % de etilenvinilacetato, aproximadamente un 25 % de homopolipropileno y aproximadamente un 10 % de agentes autobloqueo suplementarios. Las fuentes comerciales anteriormente descritas de estos componentes indicados para

la capa central y la capa externa se pueden usar para la capa interna.

Se entenderá que de ninguna manera la presente materia objeto está limitada a ninguno de estos materiales o aspectos descritos para la capa interna. En su lugar, se puede utilizar una amplia variedad de materiales y de combinaciones de materiales para la capa interna.

Capa(s) de unión

Adicionalmente, el conjunto de etiqueta puede incluir una o más capas de unión en el conjunto de etiqueta, como, por ejemplo (i) entre la capa externa receptora de impresión y la capa central, y/o (ii) entre la capa interna y la capa central. En una versión del conjunto de etiqueta en la que se usa una capa externa receptora de impresión que incluye poli(alcohol vinílico) (PVOH), se proporciona una capa de unión entre la capa externa y la capa central. Esa capa de unión incluye BYNEL E-418 disponible en DuPont, que es un polímero de etilenvinilacetato modificado con anhídrido (también conocido como G-MAH).

Se entenderá que de ninguna manera la presente materia objeto está limitada a ninguno de estos materiales o aspectos descritos para la(s) capa(s) de unión. En su lugar, se puede utilizar una amplia variedad de materiales y de combinaciones de materiales para la(s) capa(s) de unión.

En las capas anteriormente descritas, el homopolipropileno (HPP) y el agente antibloqueo suplementario (AB) sirven principalmente como adyuvantes. También se indica que podría usarse un producto de agente deslizante en lugar de la combinación AB/HPP. Un producto de agente deslizante representativo disponible en el mercado es POLYBATCH MCE 5106 IM de A. Schulman, de Akron, Ohio.

Adhesivo

En la mayor parte de las versiones del conjunto de etiqueta, la etiqueta también comprende una capa de un adhesivo dispuesta a lo largo de la capa interna descrita anteriormente. El adhesivo particular debería tener características que permitan usarlo para unir el conjunto de etiqueta a un sustrato, envase o recipiente termocontraíble, que siga adhiriendo la etiqueta al sustrato, envase o recipiente durante la contracción por calor y que siga adhiriendo la etiqueta al sustrato, envase o recipiente después de la contracción por calor. Tal como se explica con mayor detalle en el presente documento, en determinadas aplicaciones de contracción por calor de un material termocontraíble, se realiza mediante la inmersión del material en un baño de agua caliente. Así, para tales aplicaciones, el adhesivo usado en el conjunto de etiqueta debería ser resistente al agua caliente durante un periodo de tiempo correspondiente al periodo de tiempo de inmersión o de calentamiento. Ejemplos de tipos de adhesivos incluyen, pero no se limitan a, adhesivos termofusibles, adhesivos solventes y adhesivos emulsionados. Se contempla que se puede usar una amplia variedad de adhesivos acrílicos o acrilatos.

Se apreciará que el término "capa", tal como se usa en el presente documento y, particularmente, con respecto al adhesivo, incluye revestimientos, aplicaciones y/o regiones de adhesivo tanto continuos como no continuos. Así, los varios conjuntos de etiqueta descritos en el presente documento pueden utilizar capas continuas de regiones de adhesivo o regiones revestidas con adhesivo.

Se proporcionan los detalles y aspectos representativos del adhesivo termofusible en una o más de las siguientes patentes propiedad del presente cesionario: patentes de EEUU n.º 5.618.883, 6.740.711, 6.214.935, 5.093.406, 7.847.011 y 5.252.662. Se proporcionan los detalles y aspectos representativos del adhesivo solvente en la siguiente patente propiedad del presente cesionario: patente de EEUU n.º 6.187.432. Se proporcionan los detalles y aspectos representativos del adhesivo de emulsión en una o más de las siguientes patentes propiedad del presente cesionario: patentes de EEUU n.º 5.189.126, 5.264.532, 4.994.538, 5.183.459, 5.278.227 y 5.164.444.

Revestimiento desprendible

En muchas realizaciones, el conjunto de etiqueta multicapa también comprenderá un revestimiento desprendible. Como se apreciará, el revestimiento desprendible cubre la capa de adhesivo y, de esta forma, se retira del conjunto de etiqueta antes de adherir el conjunto de etiqueta a un sustrato, envase o recipiente. Un ejemplo de un revestimiento desprendible adecuado es un sustrato de tereftalato de polietileno que tiene una cara de silicona o con revestimiento de silicona que está dirigida hacia la capa adhesiva y que está en contacto con la misma.

Se proporcionan los detalles y aspectos representativos del revestimiento desprendible en una o más de las siguientes patentes propiedad del presente cesionario: patentes de EEUU n.º 5.084.317, 5.275.868, 6.352.768, 6.235.363, 6.183.862, 6.511.743 y 7.709.071.

Aspectos adicionales

Los conjuntos de etiquetas no están orientados y, por tanto, no implican procesamiento adicional asociado al estiramiento axial o biaxial. Así, la expresión "etiqueta multicapa no orientada", como se usa en el presente

documento, se refiere a una etiqueta multicapa que está sustancialmente libre de orientación posterior a la formación. Se contempla que puede existir una cantidad relativamente menor de orientación de la dirección de la máquina (MD) en la etiqueta o capas de la misma que surgen de la formación de la capa o etiqueta. Sin embargo, no se transmite la orientación posterior a la formación de la dirección de la máquina a la etiqueta o capa(s). Además, no se transmite orientación de dirección transversal (CD) a la etiqueta o capa(s) de la misma.

La figura 1 es una vista de sección transversal esquemática de un conjunto de etiqueta 10 que comprende una capa central 30 que define una cara externa o primera 22 y una cara interna o segunda dirigida opuestamente 32. El conjunto de etiqueta 10 también comprende una capa externa receptora de impresión 20 dispuesta a lo largo de la cara externa 22 de la capa central 30. Y el conjunto de etiqueta 10 comprende una capa interna 40 dispuesta a lo largo de la cara interna 32 de la capa central 30. El conjunto de etiqueta 10 también puede comprender una capa adhesiva 50 y un revestimiento desprendible 60.

La figura 2 es una vista de sección transversal esquemática de un conjunto de etiqueta 110 que comprende una capa central 130 que define una cara externa 122 y una cara interna dirigida opuestamente 132. El conjunto de etiqueta 110 también comprende una capa externa receptora de impresión 120 dispuesta a lo largo de la cara externa 122 de la capa central 130. Y el conjunto de etiqueta 110 comprende una capa interna 140 dispuesta a lo largo de la cara interna 132 de la capa central 130. El conjunto de etiqueta 110 también puede comprender una capa adhesiva 150 y un revestimiento desprendible 160. El conjunto de etiqueta 110 también comprende una capa de unión 125 dispuesta entre la capa externa receptora de impresión 120 y la capa central 130.

Determinadas versiones del conjunto de etiqueta utilizan unos grosores y, más específicamente, unas combinaciones de grosores particulares de las capas que constituyen el conjunto de etiqueta. Para una versión de etiqueta tal como se muestra en la figura 1, una combinación representativa de los grosores de las capas para las capas 20, 30 y 40 es del 10 %, 80 % y 10 % respectivamente. Se entenderá que estos porcentajes están basados en el grosor total de las capas de película polimérica y que no incluyen los grosores asociados a la capa adhesiva y al revestimiento desprendible. Más específicamente, en referencia a la figura 1, el grosor de la capa externa 20 se muestra como To y representa el 10 % del grosor total de las capas 20, 30 y 40. El grosor de la capa central 30 se describe como Tc y representa el 80% del grosor total de las capas 20, 30 y 40. Y el grosor de la capa interna 40 se muestra como Tl y representa el 10 % del grosor total de las capas 20, 30 y 40.

De forma similar, en referencia a la versión de la etiqueta que se muestra en la figura 2, una combinación representativa de los grosores de capa para las capas 120, 125, 130 y 140 es el 5 %, 10 %, 75 % y 10 % respectivamente. Como se entenderá, estos porcentajes están basados en el grosor total de las capas 120, 125, 130 y 140 y no incluyen el grosor de la capa adhesiva 150 y del revestimiento desprendible 160. Específicamente, en referencia a la figura 2, el grosor de la capa externa 120 se muestra como To y representa el 5 % del grosor total de las capas 120, 125, 130 y 140. El grosor de la capa de unión 125 se muestra como TT y representa el 10% del grosor total de las capas 120, 125, 130 y 140. El grosor de la capa central 130 se muestra como Tc y representa el 75 % del grosor total de las capas 120, 125, 130 y 140. Y, el grosor de la capa interna 140 se describe como Tl y es el 10% del grosor total de las capas 120, 125, 130 y 140.

Las figuras 3 y 4 son vistas de sección transversal esquemáticas que ilustran el conjunto de etiqueta de la figura 1, señalado como 10a, adherido al sustrato 70a antes de la contracción por calor. El conjunto de etiqueta se adhiere al sustrato 70a retirando el revestimiento desprendible 60 (mostrado en la figura 1) para, de ese modo, exponer la capa adhesiva 50. La cara expuesta de la capa adhesiva 50, entonces, se pone en contacto con el sustrato 70 a. El conjunto de etiqueta 10a y el sustrato 70a incluyen el sufijo «a» para indicar su estado antes de la contracción por calor del sustrato. La figura 4 describe esquemáticamente el conjunto de etiqueta y el sustrato después de contraer por calor el sustrato y, por tanto, la etiqueta se designa como 10b y el sustrato termocontraído como 70b. Aunque no es una consecuencia necesaria de la contracción por calor del sustrato, por lo general, el grosor del sustrato después de la termocontracción, es decir, 70 b, es mayor que el grosor del sustrato antes de la termocontracción, es decir, 70a. Como resultado de acomodar y adaptar a los cambios dimensionales del sustrato el conjunto de etiqueta, el grosor de la etiqueta después de la contracción del sustrato, es decir, 10b, por lo general es mayor que el grosor de la etiqueta antes de tal contracción, es decir, 10a.

Las etiquetas descritas en el presente documento pueden acomodar cambios dimensionales significativamente grandes en un sustrato, envase o recipiente que experimenta contracción por calor. Por ejemplo, las investigaciones han demostrado que las etiquetas pueden adherirse a una superficie externa de una película termocontraíble y que luego esa película se puede contraer por calor de tal forma que la película experimente un cambio dimensional de hasta un 40 % o más tanto en dirección longitudinal como en dirección transversal.

Como se describe en el presente documento, la estructura exacta de la etiqueta multicapa puede ajustarse como se desee de acuerdo con unas necesidades y aplicaciones específicas. Por ejemplo, se ha ilustrado que la capa central de la etiqueta en cuestión puede ser cualquiera de una variedad de materiales, que presentan estructuras relativamente elásticas que pueden acomodarse a tensiones térmicas y mecánicas sin transferir tales tensiones a otra(s) capa(s) de etiqueta laminada a la misma. A este respecto, la capa central puede ser una combinación de diversas capas diferentes de materiales termoplásticos laminados juntos. Además, se ha mostrado que las capas

protectoras se pueden laminar por encima de la capa central como se desee. Tales capas protectoras también podrían omitirse y/o sustituirse por una capa fina de resina o similar, según sea apropiado.

Se entenderá que se contempla que, además de usar etilenvinilacetato (EVA) en cualquiera de las capas indicadas descritas en el presente documento, uno o más comonómeros de etileno pueden ser adecuados, siempre que los comonómeros seleccionados presenten una temperatura de reblandecimiento y un módulo apropiados. Específicamente a este respecto, el punto de fusión debería ser menor a 85 °C aproximadamente y el módulo de almacenamiento debería ser más bajo que la fuerza del material termocontraíble. En consecuencia, se cree que materiales tales como uno o más de los siguientes pueden ser adecuados para su uso en las etiquetas descritas en el presente documento: butil acrilato de etileno (EBA), metacrilato de etileno (EMA), ácido etileno acrílico (EAA), ácido etileno metacrílico (EMAA) (es decir, SURLYN) y combinaciones de los mismos. En tales composiciones alternativas, se cree que una concentración de comonómero del 12 % o más proporcionaría propiedades favorables a la etiqueta resultante. Además, también se contempla que uno o más copolímeros de bloque estirénicos podrían también utilizarse junto con EVA y/o cualquier comonómero de etileno, tales como, por ejemplo, estireno etileno butadieno estireno (SEBS), estireno etileno propileno estireno (SEPS), estireno isopreno estireno (SIS), estireno poliisopreno / butadieno (SEEPS) y combinaciones de los mismos.

Son de particular interés dos tipos de conjuntos multicapas. Un tipo incluye una estructura designada en el presente documento como «A/B/A». Esta designación enumera las capas en orden desde dentro hacia fuera. Así, la última capa indicada es una capa externa. Por lo general, cada capa «A» incluye una mezcla de EVA y polipropileno, y la capa «B» incluye EVA. El polipropileno puede ser homopolipropileno (HPP). Además de la EVA, podría usarse cualquiera de los comonómeros anteriormente indicados. Específicamente, para determinadas aplicaciones, se puede usar casi cualquier comonómero de módulo bajo que tenga un punto de fusión por debajo de la temperatura de contracción de la película.

Otro tipo de conjunto multicapa incluye una estructura designada en el presente documento como A/B/C/D. Las capas «A» y «B» son como se han descrito anteriormente. La capa «C» es una capa de unión. La capa «D», por lo general, incluye PVOH y puede estar en forma de G-Polímero, como se describe en el presente documento. Sin embargo, se entenderá que el PVOH o el G-Polímero se puede sustituir en parte o completamente por casi cualquier polímero amorfo que tenga una temperatura de transición vítrea que sea menor que la temperatura de iniciación de contracción. Ejemplos de tales polímeros amorfos pueden incluir, pero no se limitan a, EVOH, nailon y/o tereftalato de polietileno (PET) y/o combinaciones de los mismos.

Métodos

La presente materia objeto también proporciona varios métodos de etiquetado de materiales termocontraíbles y el uso de conjuntos de etiqueta descritos en el presente documento. Generalmente, los métodos incluyen una operación para proporcionar uno o más conjuntos de etiquetas como se describe en el presente documento. El revestimiento desprendible se retira para exponer la cara o región del adhesivo del conjunto de etiqueta. Se contempla que, dependiendo del tipo de adhesivo, el conjunto de etiqueta puede no incluir un revestimiento desprendible en determinadas realizaciones. A pesar de todo, después de exponer una cara o región de adhesivo, el conjunto de etiqueta se aplica a la superficie del sustrato, envase o recipiente termocontraíble antes de contraer por calor el sustrato, envase o recipiente. Por lo general, la superficie será una superficie externa, pero se contempla que el conjunto de etiqueta también podría incorporarse dentro de una o más capas o en una región interior del sustrato, envase o recipiente o localizarse en una superficie interna del sustrato, envase o recipiente. Además, antes de aplicar la etiqueta a un sustrato termocontraíble, por lo general, se realiza una o más operaciones de impresión o marcado para proporcionar la información o indicaciones deseadas en la etiqueta, es decir, visibles a lo largo de la cara externa de la etiqueta.

Una vez que la etiqueta se aplica al sustrato, envase o recipiente, el conjunto intermedio se somete a una o más operaciones de contracción por calor. Por lo general, esto implicará calentar el sustrato, envase o recipiente a una temperatura y durante un periodo de tiempo suficiente para inducir o causar la contracción del sustrato, envase o recipiente. Se puede usar una amplia variedad de técnicas para contraer por calor, tales como la exposición al aire a temperaturas relativamente altas deseadas, la exposición a radiación electromagnética de longitud de onda apropiada, por ejemplo, longitudes de onda infrarroja (IR) para aumentar la temperatura del sustrato, y, más por lo general, la inmersión en un líquido a una temperatura adecuada como un baño de agua caliente. Las temperaturas de contracción representativas para muchos sustratos termocontraíbles son de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 90 °C, siendo de 85 °C a 88 °C típicas para muchas películas de envasado alimenticio. Los periodos de tiempo para la exposición a operaciones de termocontracción son, por lo general, del orden de menos de 10 segundos y, para procesos comerciales, a menudo son de aproximadamente 1 a aproximadamente 2 segundos. Se apreciará que la presente materia objeto no esté limitada a ninguna de estas técnicas, temperaturas o tiempos de contracción por calor. Como resultado de estar sometidos a estas condiciones, los materiales termocontraíbles experimentan un cambio dimensional, por ejemplo, reducción, en al menos una dirección en la región de la etiqueta adherida a los mismos. Como se ha descrito anteriormente, durante la termocontracción y la deformación asociada del sustrato, la etiqueta también experimenta cambios dimensionales para acomodar la deformación del sustrato, pero permanece adherida al mismo y, preferiblemente, sin arrugarse ni presentar otros

defectos estéticos indeseables.

Ejemplos

Se preparó una colección de muestras de etiquetas correspondientes a la presente materia objeto para una evaluación posterior. Específicamente, la tabla 1 expuesta más abajo resume las muestras de etiquetas que se prepararon. Como se puede ver, se prepararon cuatro muestras de etiquetas «claras» 1-4 y se preparó una quinta muestra de etiqueta «blanca». La muestra blanca, es decir, la muestra 5, contenía dióxido de titanio en un componente de núcleo primario y un componente de núcleo auxiliar.

Tabla 1 - Muestra de etiquetas

Composiciones de cara			Películas claras					Blanca	
		Capa	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Capa	Muestra 4	Capa	Muestra 5
Capa impresa	EVA (3,0 MI, 18 % VA)	10 %	65,0 %	39,0 %		10 %	65,0 %	10 %	65,00 %
	EVA (0,7 MI, 18 % VA)				65,0 %				
	Homopolímero PP		25,0 %	25,0 %	25,0 %		25,0 %		25,00 %
	α-Copolímero olefina			26,0 %					
	Antibloqueante		10,0 %	10,0%	10,0 %		10,0 %		10,00 %
Núcleo primario	EVA (3,0 MI, 18 % VA)	70 %	100,0 %	60,0 %		75 %	60,0 %	70 %	84,50 %
	EVA (0,7 MI, 18 % VA)				100,0 %				
	α-Copolímero olefina			40,0 %			40,0 %		
	Dióxido de titanio								10,85 %
	LLDPE catalizado por ZN								4,65 %
Núcleo auxiliar	EVA (3,0 MI, 18 % VA)	10 %	100,0 %	60,0 %		10 %		10 %	84,50 %
	EVA (0,7 MI, 18 % VA)				100,0 %				
	α-Copolímero olefina			40,0 %					
	Dióxido de titanio								10,85 %
	LLDPE catalizado por ZN								4,65 %
	Unión G-MAH						100,0 %		
Capa adhesiva	EVA (3,0 MI, 18 % VA)	10 %	65,0 %	65,6 %		5 %		10 %	65,00 %
	EVA (0,7 MI, 18 % VA)				65,0 %				
	Homopolímero PP		25,0 %	25,0 %	25,0 %				25,00 %
	PVOH						100,0 %		

Composiciones de cara		Capa	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Capa	Muestra 4	Capa	Muestra 5
			Películas claras					Blanca	
	α-Copolímero olefina								
	Antibloqueante		10,0 %	10,0 %	10,0 %				10,00 %

La tabla 2 resume varias propiedades físicas de etiquetas de las muestras de etiquetas claras 1-3 y de la muestra de etiqueta blanca. La muestra 4 es un ejemplo comparativo.

Tabla 2 - Propiedades físicas de muestras de etiquetas

Propiedades físicas		Clara			Blanca
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	
Calibre (mil)		3,38	3,12	2,84	3,06
Resistencia a la rotura por tracción (kpsi)	MD	3,05	2,72	3,66	3,16
	CD	1,89	1,64	2,33	2,55
Alargamiento a la rotura (%)	MD	363 %	340 %	208 %	556 %
	CD	1205 %	1338 %	1239 %	879 %
Módulo de Young (kpsi)	MD	18	11	22	10
	CD	7	5	7	9
Resistencia al desgarro (g/mil)	MD	59	36	32	100
	CD	243	184	164	312
15º Resistencia al plegamiento (mN)	MD	7,8	3,8	7,6	6,4
	CD	5,5	3,7	6,4	5,8
Contracción (%) - 85° C/15 min	MD	4,1 %	16,6 %	7,4 %	12,5 %
	CD	-0,9 %	3,0 %	-1,0 %	0,0 %

Se realizaron evaluaciones comparativas para evaluar varios aspectos de las muestras de etiquetas. La figura 5 ilustra una comparación de las muestras de etiquetas 1 y 2 y su contracción en comparación con la termocontracción de una bolsa contraíble disponible en el mercado. Esa bolsa contraíble está disponible en Cryovac bajo la designación BB3050 BAG y se describe como una bolsa contraíble coextrusionada, multicapa, altamente protectora y sellable para envasar alimentos perecederos. Como es evidente en la figura 5, a medida que la temperatura aumenta, la bolsa contraíble comienza a contraerse, es decir, experimenta una reducción dimensional en la dirección de la máquina, aproximadamente a 40 °C. Por el contrario, las muestras de etiquetas 1 y 2 presentaron una estabilidad dimensional a temperaturas relativamente altas, por ejemplo, hasta aproximadamente 90 °C. La figura 5 ilustra que las muestras de etiquetas no experimentan ninguna contracción significante o apreciable al exponerlas a temperaturas de hasta aproximadamente 90 °C.

La figura 6 ilustra una comparación de valores de módulo de almacenamiento para las muestras de etiquetas 1 y 2 en un intervalo de temperaturas en comparación con el material de bolsa termocontraíble disponible en el mercado indicado anteriormente.

La figura 7 es una comparación entre la resistencia a la conformabilidad entre cuatro de las muestras de etiquetas y una película convencional usada en la industria del envasado alimenticio, PE-85. La figura 7 ilustra que todas las muestras de etiquetas presentaron un grado relativamente alto de conformabilidad comparado con la película PE-85.

La figura 8 es una comparación entre la resistencia al troquelado de cuatro de las muestras de etiquetas y de la película PE-85 indicada anteriormente. Cada una de las muestras de etiquetas presentó una resistencia al troquelado mayor que la película PE-85.

Aunque se contempla una aplicación principal de las etiquetas descritas en el presente documento para el etiquetado de películas, sustratos, envases y/o recipientes termocontraíbles; también se cree que las etiquetas se podrán aplicar a una amplia variedad de sustratos deformables. Es decir, las etiquetas descritas en el presente documento también pueden aplicarse a sustratos previstos para experimentar otros tipos de cambios dimensionales o deformaciones y no solo la deformación que resulta de la termocontracción. Específicamente, se

cree que la presente materia objeto es aplicable a una amplia variedad de aplicaciones y procesos diferentes. Por ejemplo, se contempla la presente materia objeto para usarla en procesos alimentados por rollos y operaciones de contracción de fundas. La presente materia objeto se puede usar junto con bolsas contraíbles, envoltorios contraíbles y fundas contraíbles, por ejemplo.

La presente materia objeto también incluye películas, materiales, envases termocontraíbles y similares que incluyen una o más etiquetas como se describe en el presente documento. Así, se puede proporcionar un sistema o kit completo de material y etiquetas de envasado.

Muchos otros beneficios se harán sin duda evidentes en la aplicación y el desarrollo futuros de esta tecnología.

Como se describe anteriormente en el presente documento, la presente materia objeto resuelve muchos problemas asociados a estrategias, sistemas y/o etiquetas previos. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la materia puedan hacer varios cambios en los detalles, materiales y arreglos de los componentes o las capas, que se hayan descrito e ilustrado en el presente documento para explicar la naturaleza de la presente materia objeto, sin apartarse del principio y el alcance de la materia objeto reivindicada, como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de etiqueta multicapa no orientado para la aplicación a un envase deformable, comprendiendo la etiqueta:

una capa central que incluye al menos una proporción mayoritaria de etilenvinilacetato (EVA), definiendo la capa central una cara externa y una cara interna dirigida opuestamente;
una capa externa receptora de impresión dispuesta en la cara externa de la capa central, incluyendo la capa externa receptora de impresión uno de:

(i) una mezcla que incluye etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP) y
(ii) poli(alcohol vinílico) (PVOH);

una capa interna dispuesta sobre la cara interna de la capa central, incluyendo la capa interna etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP).

2. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de la reivindicación 1, que comprende además:

una capa de unión dispuesta entre la capa externa receptora de impresión y la capa central.

3. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de la reivindicación 2 donde la cara externa receptora de impresión incluye poli(alcohol vinílico) (PVOH) y la capa de unión incluye polímeros de etilenvinilacetato modificado con anhídrido (G-MAH).

4. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 donde la capa central incluye una proporción minoritaria de al menos una alfa-olefina.

5. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de la reivindicación 4 donde la capa central incluye aproximadamente un 60 % de etilenvinilacetato (EVA) y aproximadamente un 40 % de al menos una alfa-olefina.

6. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 donde la capa central incluye aproximadamente el 100 % de etilenvinilacetato (EVA).

7. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 donde el etilenvinilacetato (EVA) de la capa central incluye un 18 % de acetato de vinilo.

8. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de una cualquiera de las reivindicaciones 1-7 donde la capa receptora de impresión incluye (i) la mezcla que incluye etilenvinilacetato (EVA) y homopolipropileno (HPP).

9. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de la reivindicación 18 donde la mezcla incluye además un agente antibloqueo, opcionalmente donde la mezcla incluye aproximadamente un 65 % de etilenvinilacetato (EVA); aproximadamente un 25 % de homopolipropileno (HPP) y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo; o donde la mezcla además incluye al menos una alfa-olefina, por ejemplo, donde la mezcla incluye aproximadamente un 39 % de etilenvinilacetato (EVA), aproximadamente un 25 % de homopolipropileno (HPP), aproximadamente un 26 % de al menos una alfa-olefina y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo.

10. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 donde la capa interna incluye además un agente antibloqueo.

11. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de la reivindicación 10 donde la capa interna incluye aproximadamente un 65 % de etilenvinilacetato (EVA), aproximadamente un 25 % de homopolipropileno (HPP) y aproximadamente un 10 % de agente antibloqueo.

12. El conjunto de etiqueta multicapa no orientado de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, que comprende, además:

una capa adhesiva dispuesta sobre la capa interna, opcionalmente donde la capa adhesiva incluye un adhesivo seleccionado del grupo que consiste en un adhesivo termofusible, un adhesivo solvente y un adhesivo de emulsión, opcionalmente donde el adhesivo es un adhesivo de emulsión y es un adhesivo de emulsión acrílica que, además, comprende opcionalmente:

un revestimiento desprendible dispuesto sobre la capa adhesiva, opcionalmente donde el revestimiento desprendible incluye un sustrato de tereftalato de polietileno (PET) y un revestimiento de silicona sobre el sustrato, estando el revestimiento de silicona en contacto con la capa adhesiva.

13. Un método para etiquetar un sustrato termocontraíble, comprendiendo el método:

la proporción de un conjunto de etiqueta multicapa no orientado que incluye una capa central que tiene al menos una proporción mayoritaria de etilenvinilacetato (EVA), una capa externa dispuesta sobre la capa central, una capa interna dispuesta sobre la capa central y al menos una región de adhesivo dispuesta en la capa interna;
la proporción de un sustrato termocontraíble que tiene una superficie externa;
la adherencia del conjunto de etiqueta a la superficie externa del sustrato termocontraíble para formar un conjunto intermedio.

14. El método de la reivindicación 13 que comprende, además:

la aplicación de al menos una indicación o marca sobre la capa externa de la etiqueta, opcionalmente donde la aplicación se realiza mediante una operación de impresión, opcionalmente donde la aplicación se realiza antes de adherir el conjunto de etiqueta al sustrato.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 13-14 donde las condiciones que dan lugar a la termocontracción del sustrato incluyen inmersión en un baño líquido a una temperatura desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 90 °C, por ejemplo, donde la temperatura sea de aproximadamente 85 °C hasta aproximadamente 88 °C, opcionalmente donde las condiciones que dan lugar a la termocontracción del sustrato incluyen inmersión en el baño líquido durante un periodo de tiempo menor de 10 segundos.

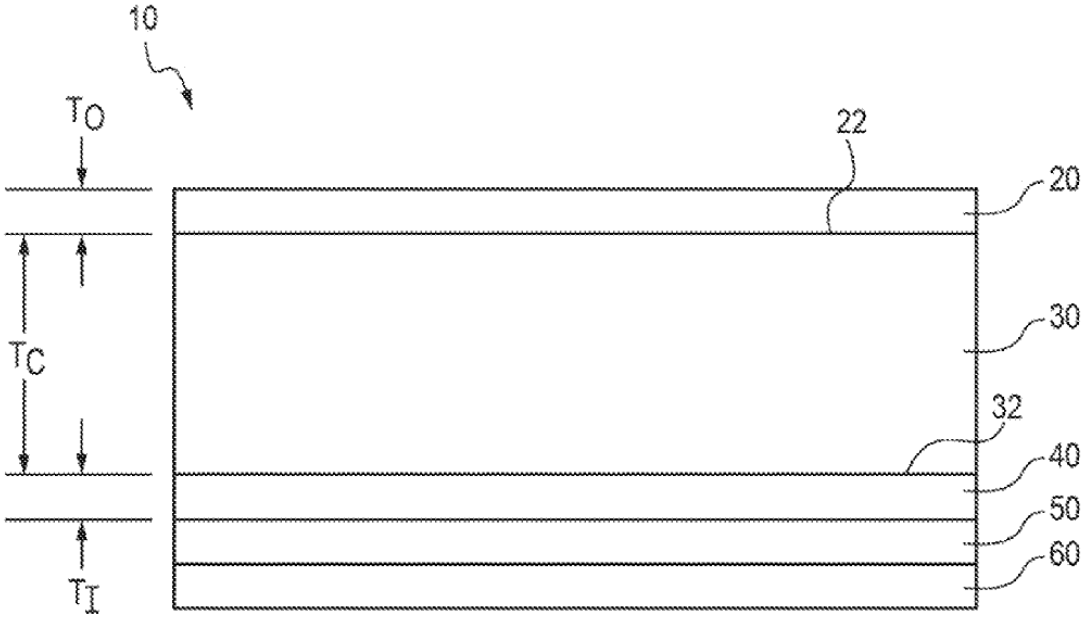
10
T_O
22
20
T_C
30
32
40
50
60
T_I

FIG. 1

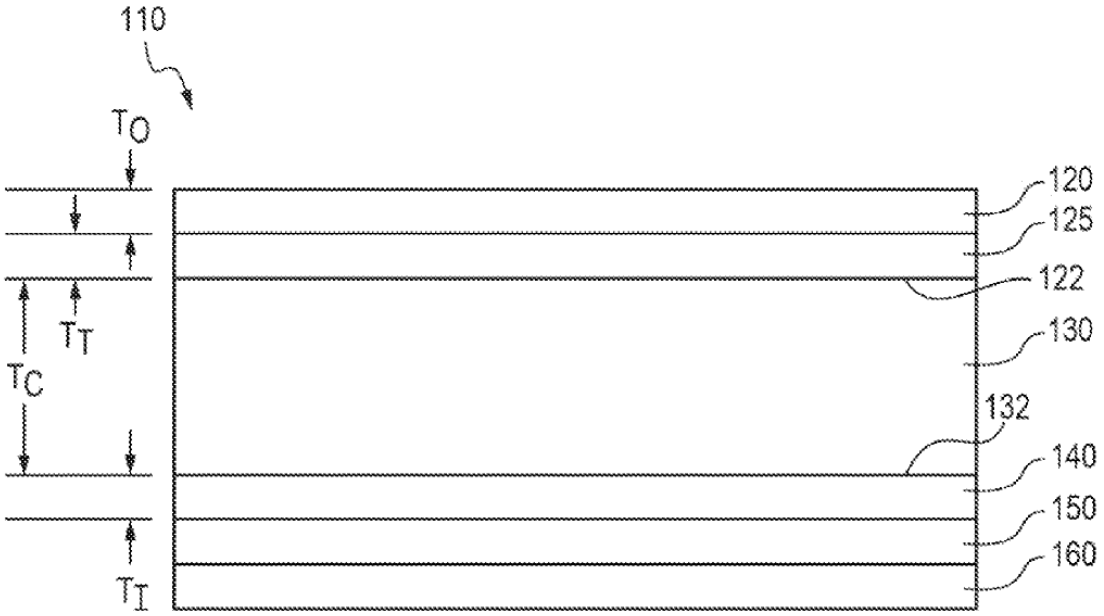
110
T_O
120
125
122
T_T
130
T_C
132
140
150
160
T_I

FIG. 2

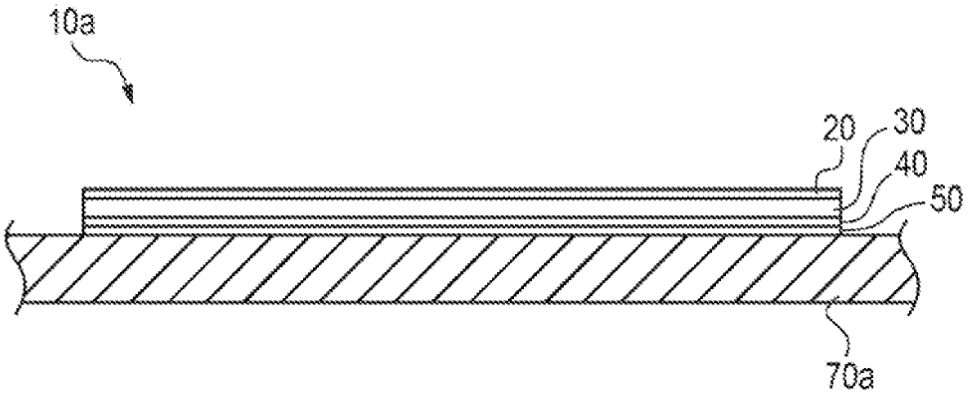

FIG. 3

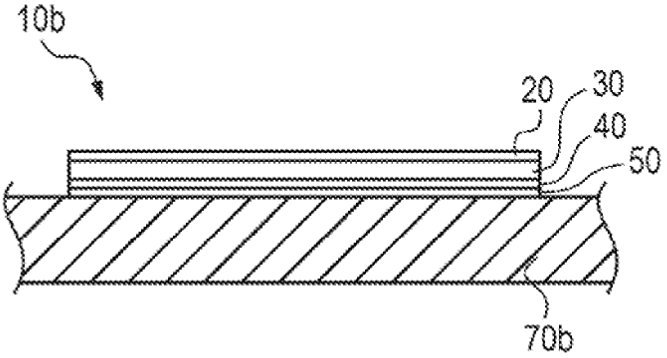

FIG. 4

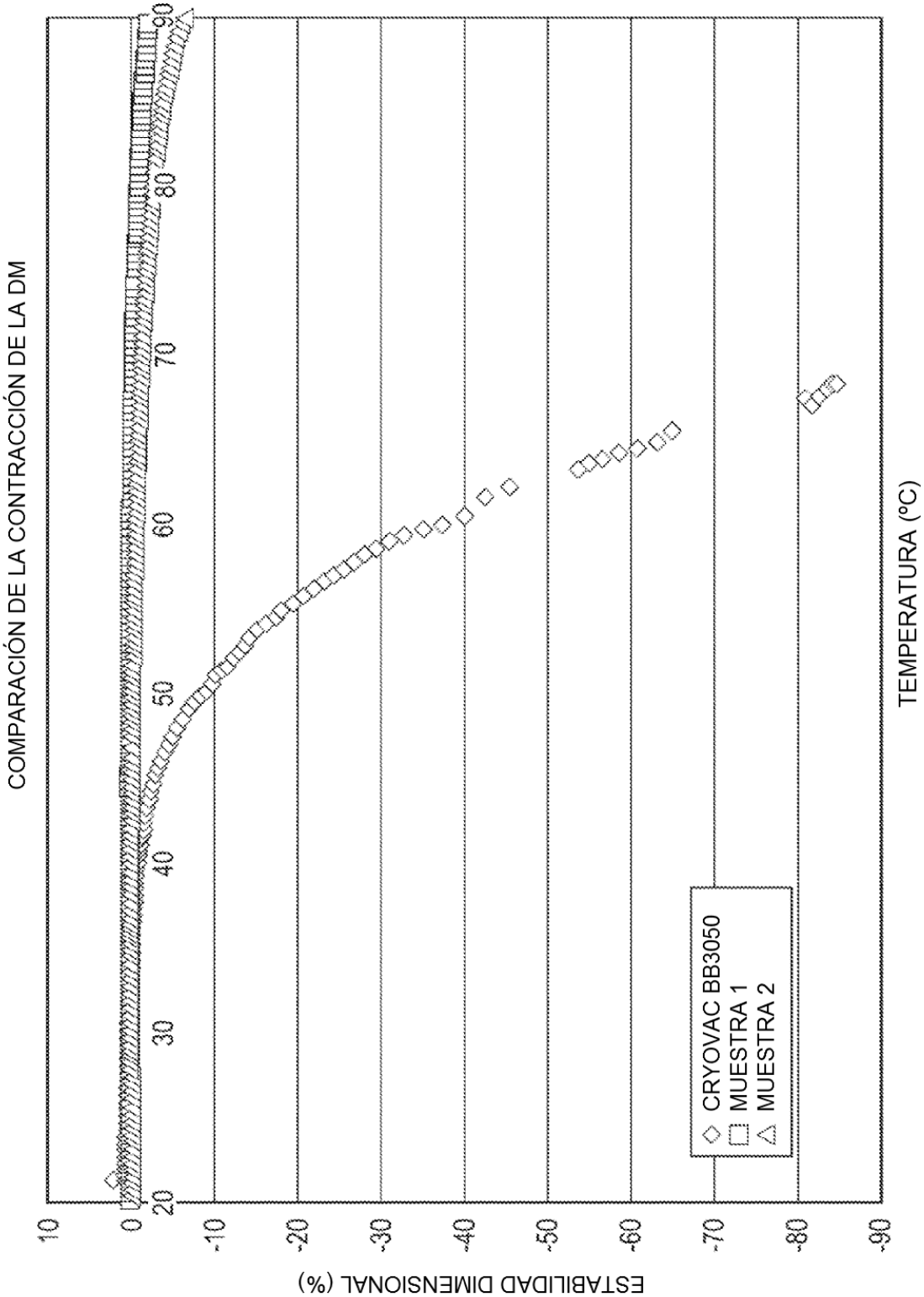
COMPARACIÓN DE LA CONTRACCIÓN DE LA DM
ESTABILIDAD DIMENSIONAL (%)
10
0
-10
-20
-30
-40
-50
-60
-70
-80
-90
20
30
40
50
60
70
80
90
TEMPERATURA (ºC)
CRYOVAC BB3050
MUESTRA 1
MUESTRA 2

FIG. 5

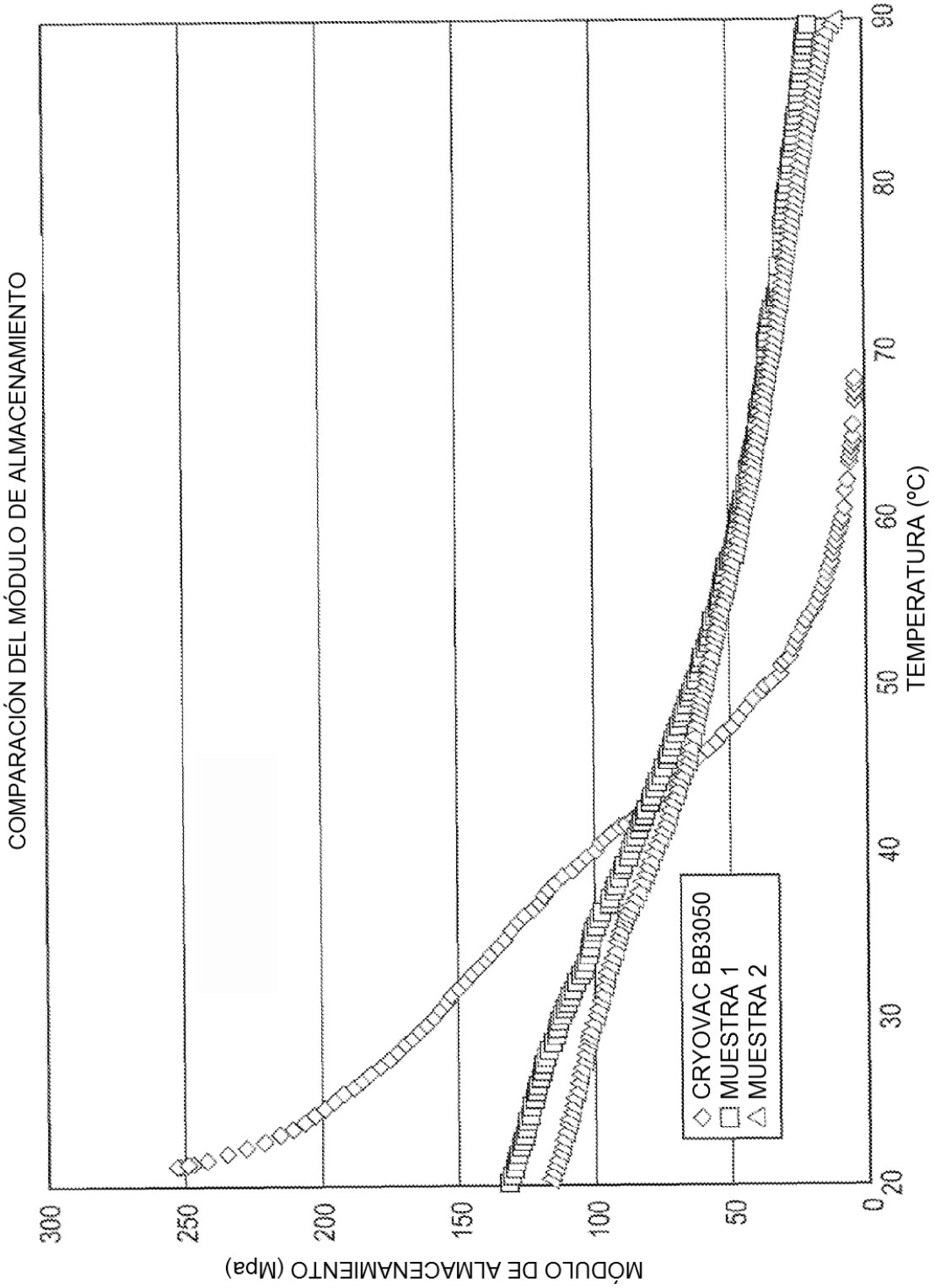
COMPARACIÓN DEL MÓDULO DE ALMACENAMIENTO
MÓDULO DE ALMACENAMIENTO (Mpa)
300
250
200
150
100
50
0
20
30
40
50
60
70
80
90
TEMPERATURA (ºC)
CRYOVAC BB3050
MUESTRA 1
MUESTRA 2

FIG. 6

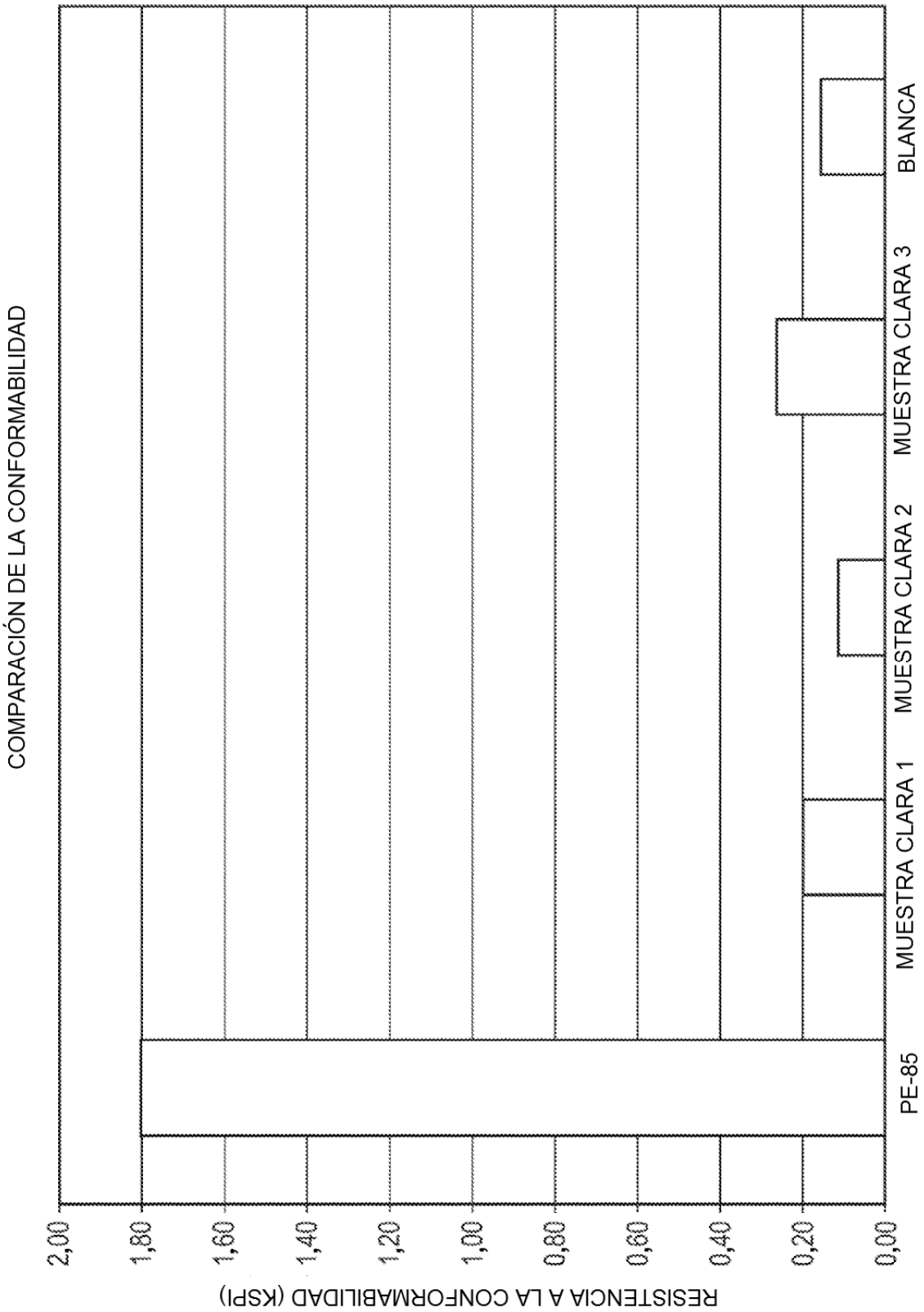
COMPARACIÓN DE LA CONFORMABILIDAD
RESISTENCIA A LA CONFORMABILIDAD (KSPI)
2,00
1,80
1,60
1,40
1,20
1,00
0,80
0,60
0,40
0,20
0,00
PE-85
MUESTRA CLARA 1
MUESTRA CLARA 2
MUESTRA CLARA 3
BLANCA

FIG. 7

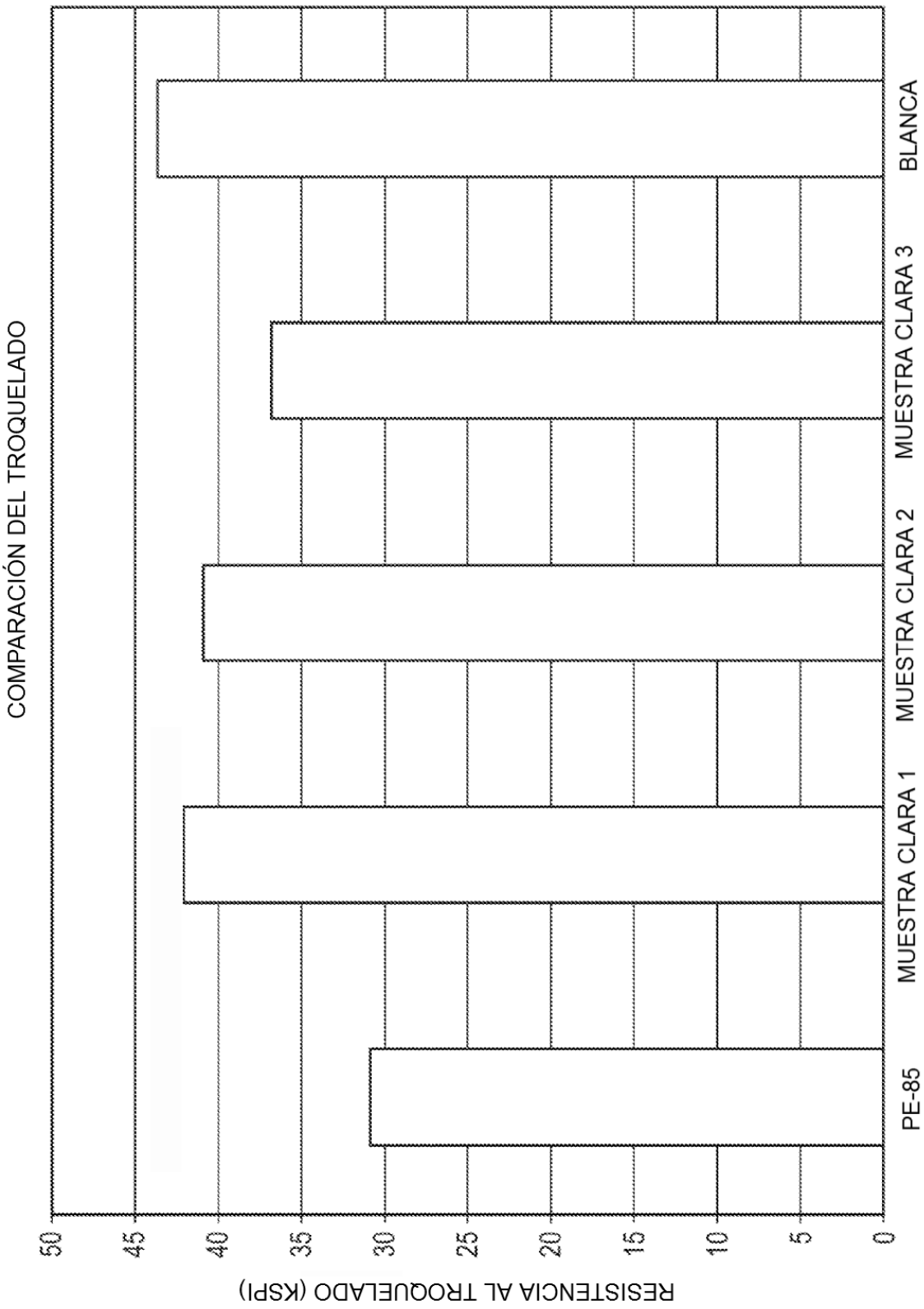
COMPARACIÓN DEL TROQUELADO
RESISTENCIA AL TROQUELADO (KSPI)
50
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
PE-85
MUESTRA CLARA 1
MUESTRA CLARA 2
MUESTRA CLARA 3
BLANCA

FIG. 8