

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100019 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B32B 27/32**, B29C 49/24, G09F 3/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/051613
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2005 (13.04.2005)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2004 018 258.2 15. April 2004 (15.04.2004) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Bergstrasse, 66539 Neunkirchen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOCHEM, Karl-Heinz** [DE/DE]; Zu den Grenzsteinen 49, 66539 Neunkirchen (DE). **ROTH, Mathias** [DE/DE]; Königsbergstrasse 1, 66482 Zweibrücken (DE). **TEWS, Wilfried** [DE/DE]; Goethestrasse 8, 66894 Bechhofen (DE). **WIENERS, Gerhard** [DE/DE]; Kaiser-Sigund-Str. 34, 60320 Frankfurt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: BIAXIALLY ORIENTED POLYPROPYLENE FILM FOR LABELS

(54) Bezeichnung: BIAXIAL ORIENTIERTE POLYPROPYLENFOLIE FÜR ETIKETTEN

(57) Abstract: The invention relates to a multi-layered biaxially oriented polypropylene film consisting of a base layer, a covering layer (I) which is applied to a first side of the film and contains at least between 80 and 100 wt. % of a propylene-ethylene copolymer, and another layer (II) which is applied to the opposing second side and contains between 40 and 100 wt. % of a propylene-ethylene copolymer. The propylene-ethylene copolymer of the two layers contains a maximum of 2.5 wt. % of ethylene and has a melting point between 145 and 160 °C. The curl of the film can be controlled very well.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und einer Deckschicht I auf einer ersten Seite der Folie, welche mindestens 80 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, und einer weiteren Schicht II auf der gegenüberliegenden zweiten Seite, welche 40 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer beider Schichten höchstens 2,5 Gew.-% Ethylen enthält und einen Schmelzpunkt im Bereich von 145 bis 160°C aufweist. Die Rollneigung der Folie kann sehr gut kontrolliert werden.

WO 2005/100019 A2

Beschreibung

- [001] Biaxial orientierte Polypropylenfolie für Etiketten
- [002] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Polypropylenfolie, deren Rollneigung gezielt eingestellt werden kann und deren Verwendung als Etikettenfolie, insbesondere deren Verwendung als In-Mould-Etikett, sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Folien.
- [003] Etikettenfolien umfassen ein umfangreiches und technisch komplexes Gebiet. Man unterscheidet verschiedene Etikettierverfahren, welche hinsichtlich der Prozeßbedingungen verschieden sind und die an die Etikettenmaterialien unterschiedliche technische Anforderungen stellen. Allen Etikettierprozeßen ist gemeinsam, daß als Endergebnis optisch ansprechend etikettierte Behältnisse resultieren müssen, bei denen eine gute Haftung des Etiketts auf dem Behältnis gewährleistet sein muß.
- [004] Bei den Etikettierverfahren werden sehr verschiedene Techniken zum Applizieren des Etiketts angewendet. Man unterscheidet zwischen Selbstklebeetiketten, Rundumetiketten, Schrumpfetiketten, In-Mould Etiketten, Patch Labelling etc. Die Verwendung einer Folie aus thermoplastischem Kunststoff als Etikett ist grundsätzlich in allen diesen verschiedene Etikettierverfahren möglich.
- [005] Allen In-Mould Etikettierverfahren ist gemeinsam, daß das Etikett am eigentlichen Formgebungsverfahren des Behälters teilnimmt und währenddessen appliziert wird. Hierbei kommen verschiedene Formgebungsverfahren zum Einsatz, wie beispielsweise Spritzgußverfahren, Blasformverfahren und Tiefziehverfahren.
- [006] Beim Spritzgußverfahren wird ein Etikett in die Spritzgußform eingelegt und von einem schmelze-flüssigen Kunststoff hinterspritzt. Durch die hohen Temperaturen und Drücke verbindet sich das Etikett mit dem Spritzgußteil und wird zum integralen, nicht ablösbaren Bestandteil des Spritzlings. Nach diesem Verfahren werden beispielsweise Becher und Deckel für Eiscreme- oder Margarineverpackungen hergestellt.
- [007] Hierbei werden einzelne, meist vorher bedruckte, Etiketten einem Stapel entnommen oder von einer Rolle zugeschnitten und in die Spritzgußform eingelegt. Die Form ist dabei so gestaltet, daß der Schmelzestrom hinter das Etikett gespritzt wird und die bedruckte Vorderseite der Folie an der Wandung der Spritzgußform anliegt. Beim Spritzen verbindet sich die heiße Schmelze mit dem Etikett. Nach dem Spritzen öffnet sich das Werkzeug, der Spritzling mit Etikett wird ausgestoßen und kühlt ab. Im Ergebnis muß das Etikett faltenfrei und optisch einwandfrei auf dem Behälter haften.
- [008] Beim Spritzen liegt der Einspritzdruck in einem Bereich von 300 bis 600 bar. Die zum Einsatz kommenden Kunststoffe haben einen Schmelzflußindex von um die 40 g/10min. Die Einspritztemperaturen hängen von dem eingesetzten Kunststoff ab. In manchen Fällen wird die Form zusätzlich gekühlt, um ein Verkleben des etikettierten S

pritzlings mit der Form zu vermeiden.

[009] Beim Tiefziehen werden unorientierte dicke Kunststoffplatten, meist gegossenes PP (Polypropylen) oder PS (Polystyrol), in einer Dicke von ca. 200µm erwärmt und mittels Vakuum oder Stempelwerkzeugen in ein entsprechendes Formwerkzeug gezogen oder gedrückt. Auch hierbei wird das einzelne Etikett in die Form eingelegt und verbindet sich beim Formprozeß mit dem eigentlichen Behälter. Es kommen erheblich niedrigere Temperaturen zur Anwendung, so daß die Haftung des Etiketts an dem Behälter ein kritischer Faktor sein kann. Die gute Haftung muß auch bei diesen niedrigen Verarbeitungstemperaturen gewährleistet sein. Die Verarbeitungsgeschwindigkeiten dieses Verfahrens sind niedriger als beim Spritzguß.

[010] Auch beim Blasformen von Behältern oder Hohlkörpern ist eine direkte In-Mould Etikettierung möglich. Bei diesem Verfahren wird ein Schmelzeschlauch durch eine Ringdüse vertikal nach unten extrudiert. Ein vertikal geteiltes Formwerkzeug fährt zusammen und umschließt den Schlauch, der dabei am unteren Ende zugequetscht wird. Am oberen Ende wird ein Blasdorn eingeführt durch den die Öffnung des Formlings ausgebildet wird. Über den Blasdorn wird dem warmen Schmelzeschlauch Luft zugeführt, so daß er sich ausdehnt und sich an die Innenwände des Formwerkzeugs anlegt. Hierbei muß sich das Etikett mit dem zähflüssigen Kunststoff des Schmelzeschlauchs verbinden. Anschließend wird die Form geöffnet und der Überstand an der geformten Öffnung abgeschnitten. Der geformte und etikettierte Behälter wird ausgestoßen und kühlt ab.

[011] Bei diesen Blasformverfahren beträgt der Druck beim Aufblasen des Schmelzeschlauchs ca. 4-15 bar und die Temperaturen sind wesentlich niedriger als beim Spritzgießen. Die Kunststoffmaterialien haben einen niedrigeren MFI als beim Spritzgießen, um einen formstabilen Schmelzeschlauch zu bilden und verhalten sich daher anders als die niederviskosen Materialien für das Spritzgießen.

[012]

[013] Auch in diesen Blasformverfahren werden vermehrt biaxial orientierte Folien aus thermoplastischen Kunststoffen zur Etikettierung von Behältnissen beim Formen eingesetzt. Die Folien müssen hierzu ein ausgewähltes Eigenschaftsprofil aufweisen, um zu gewährleisten, daß sich die Etikettenfolie und der geblasene Formkörper glatt und blasenfrei aneinander schmiegen und sich miteinander verbinden.

[014]

[015] Beim Einsatz von Polypropylenfolien in den verschiedenen Etikettierverfahren treten noch immer verschiedene Probleme auf, zu denen bisher keine befriedigende Lösung gefunden wurde. Unter anderem kommt es bei In-Mould Verfahren manchmal zu einer Verklebung der Außenseite der Etikettenfolie mit der Form, in die das Etikett eingelegt wird und dadurch zu Störungen im Produktionsablauf. Diese Verklebung

kann durch Haftung der Druckfarben an der Oberfläche der Spritzgußform im bedruckten Bereich des Etiketts oder bei nicht vollflächiger Bedruckung durch eine zu starke Haftung der unbedruckten Folienoberfläche an der Form auftreten. Die Folie klebt an der Form und wird beim Öffnen quasi zerrissen. Etikettenreste bleiben in der Form hängen und der geformte Behälter ist nicht richtig etikettiert und muß aussortiert werden.

- [016] Derartige Fehler werden zum Teil durch Verschmutzungen der Formen verursacht, die nach längeren Produktionszyklen auftreten können. Beispielsweise lagern sich auf der Oberfläche der Form Bestandteile von Druckfarben ab, welche diese Verklebungen in unerwünschter Weise begünstigen. Teilweise hängt dieses Problem mit den genauen Bedingungen bei der Formgebung zusammen. So sind Temperaturen und Einspritzdruck beim In-Mould Spritzgießen besonders hoch, so daß im Bereich des Einspritzpunkts die gesamte Folie kurzzeitig stark erwärmt und gleichzeitig durch einen hohen Einspritzdruck in diesem Bereich an die Form gedrückt wird. Durch diese Bedingungen treten vermehrt Probleme gerade in diesem Bereich durch Verkleben mit der Form auf. Die Folie reißt im Bereich des Einspritzpunktes ein, delaminiert und hängt schließlich in Fetzen teilweise an der Innenseite der Form und teilweise auf der Oberfläche des Behälters.
- [017] Diese unerwünschte Delaminierung tritt vermehrt bei sogenannten opaken Folien auf, deren mechanische Festigkeit durch Vakuolen im Folieninneren schwächer ist als bei vergleichbaren transparenten oder weiß eingefärbten Ausführungsformen. Je niedriger die Dichte umso schlechter können die Etiketten den mechanischen Belastungen beim In-Mould Etikettieren stand halten. Dies erscheint verständlich, da die mechanische Festigkeit der Polymermatrix schwächer wird, wenn die Dichte durch immer mehr Vakuolen weiter erniedrigt wird. Andererseits werden gerade im Etikettenbereich Folien mit niedriger Dichte von den Anwendern gefordert, da die reduzierte Dichte eine höhere Flächenausbeute und damit niedrigere Kosten bietet.
- [018] Die EP 0 715 951 beschreibt eine mehrschichtige opake Folie mit verbesserter Spleißneigung. Die Folie hat einen mindestens dreischichtigen Aufbau aus einer Basisschicht und mindestens einer auf der Basisschicht aufgebracht Zwischenschicht und einer darauf liegenden Deckschicht. Die Basisschicht enthält zur Reduzierung der Dichte 2 bis 30 Gew.-% vakuoleninitierende Teilchen. Die Zwischenschicht enthält zusätzlich 1 bis 25 Gew.-% vakuoleninitierende Teilchen und mindestens 2 Gew.-% TiO_2 . Die Folie zeichnet sich durch unterschiedliche Strukturen der Zwischen- und Basisschicht aus, wodurch ein hoher Weißgrad in Verbindung mit geringer Spleißneigung und geringem Flächengewicht erzielt wird. Diesen Folien haftet jedoch der Nachteil an, daß die vakuolenhaltige Zwischenschicht den Glanz der Folie negativ beeinflusst.
- [019] Die EP 0 321 843 beschreibt eine Folie mit verbesserter inhärenter Delaminierungs-

stabilität, die aus einer Basisschicht und zwei transparenten Deckschichten aufgebaut ist. Die Basisschicht enthält eine Mischung aus Polypropylen, Füllstoffen zur Erzeugung der Vakuolen und 5 bis 30 Gew.-% eines Kohlenwasserstoffharzes. Nach dieser Lehre verbessert der Zusatz von Harz die Delaminierungsstabilität der Folien. Diesen Folien haftet jedoch der Nachteil an, daß Harz eine problematische Komponente ist. Zum einen verteuert der Einsatz von Harz die Rohstoffkosten. Flüchtige Bestandteile der Harze können Ausdampfen und führen beim Herstellen der Folie oder bei der Verarbeitung zu Ablagerungen auf den Walzen. Letztlich erhöht das Harz die Blockneigung der Folie und führt zu Problemen beim Entstapeln während der Verarbeitung.

[020] DE 39 33 695 beschreibt eine nicht siegelbare Folie aus einer Basisschicht aus Polypropylen und mindestens einer Deckschicht, die aus einem speziellen Ethylen-Propylen-Copolymeren aufgebaut ist. Dieses Copolymere zeichnet sich durch einen Ethylengehalt von 1,2 bis 2,8 Gew.-% und einen Verteilungsfaktor von >10 und eine Schmelzeenthalpie von > 80 J/g und einen Schmelzindex von 3 bis 12 g/10min (21,6N und 230°C) aus. Es ist beschrieben, daß die Eigenschaften des Copolymeren zur Verbesserung der Bedruckbarkeit und der optischen Eigenschaften in diesen engen Grenzen gehalten werden müssen.

[021] Ein weiteres Problem bei der Verwendung von Polypropylenfolien als Etiketten ist die Rollneigung der Polypropylenfolie. Folien sind Bahnwaren, die in der Produktion zu großen Rollen gewickelt werden. Im Verpackungsbereich werden die Folien als Rollenware verarbeitet. Daher treten bei den üblichen Verpackungsanwendungen durch die Rollneigung der Folie keine Probleme auf. Bei der Verarbeitung der Folien zu Etiketten wird die gewickelte Bahnware häufig in Bögen geschnitten, gestapelt und bedruckt. Aus den bedruckten Bögen werden Etiketten beliebigen Zuschnitts gestanzt und gestapelt. In einigen Verfahren erfolgt zunächst die Bedruckung der Rollenware. Aber auch hier wird vor der Applizierung aus der bedruckten Rolle das entsprechende Etikett gestanzt oder geschnitten. Diese beispielsweise rechteckigen oder kreisförmigen Zuschnitte beliebiger Größe kommen dann beim Etikettierprozeß zum Einsatz. Für einen störungsfreien Ablauf muß das zugeschnittene Etikett eine möglichst einwandfreie Planlage aufweisen, insbesondere darf sich das Etikett beim Applizieren nicht in die "falsche" Richtung biegen, d.h. in Richtung der bedruckten Außenseite. Dieses sogenannte "Curling" der Polypropylenfolien, ist bei der Verwendung der Folie als Etikett äußerst störend. Das Problem ist bis heute noch nicht befriedigend gelöst. Erschwerend kommt hinzu, daß die Rollneigung zusätzlich durch die Bedruckung der Folie ungünstig beeinflusst werden kann. Die bedruckten Bögen neigen nach Trocknung der Druckfarbe zu einem besonders starken Curling in Richtung der bedruckten Seite. Rollneigung stört bei der Verwendung von Folie in den

verschiedensten Etikettierprozeßen, besonders beim Einsatz der Etikettenfolien im In-Mould Prozeß.

[022] Es wurde im Stand der Technik vorgeschlagen die Rollneigung von Polypropylenfolien durch das Verhältnis der Schichtdicken zu kontrollieren. So ist in EP 0 862 991 eine mehrschichtige opake Folie beschrieben, welche ein opake vakuolenhaltige Basisschicht aufweist. Auf beiden Seiten dieser Basisschicht sind zusätzliche Zwischenschichten oder Deckschichten angebracht, die keine Vakuolen enthalten. Gemäß dieser Lehre soll die Summe der Schichten von Deckschicht und Zwischenschicht auf einer Seite maximal doppelt so groß sein wie die entsprechende Gesamtdicke der zusätzlichen Schichten auf der anderen Seite der Basisschicht.

[023] Diese und andere bekannten Maßnahmen zur Einstellung der Planlage basieren auf einem labilen Kräftegleichgewicht, welches manchmal ohne unmittelbar erkennbaren Grund gestört wird. So führen in der Praxis häufig geringfügige Variationen der Rohstoffqualität, Dickenschwankungen bei einzelnen Schichten, Recyclat-Anteil in der Folien oder variierende Verfahrensbedingungen zu einer unerwartet auftretenden Rollneigung, meist zur Außenseite, was gerade unerwünscht ist und häufig vom Kunden reklamiert wird. Oftmals geht wertvolle Produktionszeit verloren bis herausgefunden wird, über welchen Parameter die Rollneigung/Planlage wieder eingestellt werden kann.

[024] Im Rahmen der Untersuchungen zur vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß die Kontrolle der Rollneigung über die Schichtdicken nicht immer zuverlässig funktioniert. Beispielsweise ist in der WO 2004/014650 eine Folie beschrieben, welche zur Verbesserung der Delaminierung auf der Außenseite eine Deckschicht aus einem "Mini-Copolymeren" aufweist, um die Verklebung des Etiketts mit der Form zu vermindern. Es wurde gefunden, daß diese Strukturen gemäß WO 2004/014650 eine unerwartet starke Rollneigung zur Glanzseite aufweisen, wenngleich die verbessernde Wirkung auf die Delamierfestigkeit sehr vorteilhaft ist.

[025] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde eine Folien mit guter Planlage zur Verfügung zu stellen. Des weiteren ist es Aufgabe Folien mit einer glänzenden Außenseite und gegebenenfalls mit einer matten Innenseite für Etikettieranwendungen so zu modifizieren, daß die Folie eine Rollneigung zur Innenseite aufweist.

[026] Des weiteren ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine opake Folie mit niedriger Dichte zur Verfügung zu stellen, welche eine bessere mechanische Stabilität beim In-Mould Etikettieren und eine gute Planlage aufweisen soll. Die Folie soll im Hinblick auf eine gute Ausbeute in einigen Anwendungen eine erniedrigte Dichte, im allgemeinen von unter $0,7 \text{ g/cm}^3$ haben, aber zuverlässig in den verschiedenen In-Mould-Etikettierverfahren einsetzbar sein, ohne daß es zur Delaminierung beim

Öffnen der Form oder zu Störung auf Grund von Rollneigungen der Folie kommt.

[027] Selbstverständlich müssen ansonsten die gewünschten Gebrauchseigenschaften der Folie im Hinblick auf ihre Verwendung als Etikettenfolie erhalten bleiben. So soll die Folie beispielsweise noch immer eine gute Optik, gegebenenfalls einen hohen Weißgrad, eine gute Bedruckbarkeit und eine gute Antistatik im Hinblick auf die Entstapelbarkeit etc. aufweisen.

[028] Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch eine mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und einer Deckschicht I, welche mindestens 80 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, wobei auf der gegenüberliegenden Seite mindestens eine weitere Schicht II angebracht ist, welche 40 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer beider Schichten, höchstens 2,5 Gew.-% Ethylen enthält und einen Schmelzpunkt im Bereich von 145 bis 160°C aufweist.

[029] Die vorliegende Erfindung beruht auf der Entdeckung, daß die Verwendung eines Minicopolymeren in nur einer Deckschicht einer mehrschichtigen Polypropylenfolie eine sehr starke Rollneigung in Richtung dieser Minicopolymer-Deckschicht erzeugt. Die Ausprägung der Rollneigung, welche selbst mit dünnsten Deckschichten aus diesem Polymeren auftritt, ist überraschend hoch. Folien mit einer vergleichbaren Struktur und einer entsprechenden Deckschicht aus normalen siegelfähigen Propylen-Copolymeren oder üblichen isotaktischen Propylen-Homopolymeren zeigen keine derartig ausgeprägte Rollneigung, so daß bei diesen Folien über Verfahrensbedingungen und Schichtdicken die Planlage normalerweise eingestellt werden kann, wie beispielsweise in EP 0862 991 beschrieben.

[030] Es zeigt sich jedoch, daß bei Strukturen mit nur einer Minicopolymer-Deckschicht, d.h. wenn sich das besagte Copolymere auf nur einer Seite der Folie befindet, eine derart ausgeprägte Rollneigung in Richtung dieser Schicht auftritt, daß diese Rollneigung durch Variationen der Verfahrensbedingungen oder Schichtdicken nicht mehr ausgeglichen werden kann.

[031] Trotz dieser nachteiligen Rollneigung ist der Einsatz von Minicopolymeren in der äußeren Deckschicht für einige Anwendungen wünschenswert, beispielsweise zur Verbesserung der Einreißfestigkeit, da Folien mit einer "normalen" Polypropylen-Copolymer-Deckschicht, deren Ethylengehalt über 3 Gew.-% und deren Schmelzpunkt unter 145°C und deren Schmelzenthalpie unter 80 J/g liegt wesentliche geringere Einreißfestigkeiten aufweisen, wie in WO 2004/014650 beschrieben.

[032] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß ausgehend von einer Folie mit nur einer Minicopolymer-Deckschicht auf der Außenseite eine gute Planlage eingestellt werden kann, wenn man zusätzlich Minicopolymere in mindestens eine

weitere Schicht II auf der gegenüberliegenden Innenseite einarbeitet. Diese Schicht II auf der Innenseite kann eine Deckschicht II oder eine Zwischenschicht II sein, wobei diese Schicht II mindestens 40 – 100 Gew.-% Minicopolymeres enthalten muß, d.h. das Minicopolymere kann auch mit einem weiteren davon verschiedenen Polymeren in der jeweiligen Schicht II abgemischt werden. Überraschenderweise ist es durch diese erfindungsgemäße Folienstruktur möglich, die Rollneigung von Polypropylenfolien zu kontrollieren und gezielt einzustellen, d.h. Folien mit stabiler Planlage oder mit einer leichten Rollneigung in Richtung der Etiketteninnenseite herzustellen. Letzteres kann gewünscht sein, wenn durch diese Neigung das Anlegen des Etiketts an den zu etikettierenden Behälter erleichtert wird. Darüber hinaus kann in vorteilhafter Weise die durch Druckfarbe induzierte Rollneigung nach außen ausgeglichen werden. Die besondere Bedeutung der Erfindung ist daher darin zu sehen, daß ein dominierender Effekt gefunden wurde, der Kontrolle und Einstellung der Rollneigung gezielt ermöglicht.

[033]

[034]

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die beiden einander gegenüberliegenden Seiten der Etikettenfolie als Außenseite und Innenseite bezeichnet. Außenseite ist diejenige Seite, welche nach dem Applizieren der Folie als Etikett auf dem Behälter sichtbar ist und daher im allgemeinen mit einem dekorativen oder informativen Druck versehen ist. Die Innenseite ist dem Behälter zugewandt. In der Praxis ist die Folie auf der Außenseite häufig hochglänzend, weshalb diese Seite auch als Glanzseite bezeichnet wird. Die Innenseite weist insbesondere für In-Mould Anwendungen eine erhöhte Oberflächenrauheit auf, welche ein mattes Aussehen verursacht. Daher wird diese Seite des Etiketts auch als Mattseite bezeichnet. Die Deckschichten und Zwischenschichten auf der Glanzseite und der Mattseite werden daher als einander gegenüberliegende Schichten bezeichnet, d.h. sie sind diesseits und jenseits der Basisschicht angeordnet. Die Deckschicht aus Minicopolymer auf der Außenseite der Folie wird nachstehend als Deckschicht I bezeichnet. Deckschicht II und Zwischenschicht II sind die entsprechenden Schichten aus Minicopolymer auf der Innenseite der Folie. Die Kennzeichnung mit den römischen Ziffern I oder II wird daher nur für solche Schichten verwendet, welche Minicopolymer enthalten. Demgegenüber werden weitere Schichten, die andere Polymere enthalten, als erste oder zweite Deckschicht oder Zwischenschicht bezeichnet. Zwischenschichten sind zwischen der Basisschicht und der Deckschicht angebracht. Deckschichten sind die außen liegenden Schichten

[035]

Minicopolymere sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Propylen-Ethylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt bis zu 2,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,3 bis <2,0 Gew.-%, insbesondere >1 bis 1,8 Gew.-%. Der Schmelzpunkt liegt in

einem Bereich von 145 bis 160°C, vorzugsweise von 148 bis 155°C, insbesondere 150 bis <155°C. Im allgemeinen liegt die Schmelzeenthalpie in einem Bereich von 80 bis 110J/g, vorzugsweise von 90 bis 100J/g. Der Schmelzflußindex beträgt im allgemeinen 3 bis 15g/10min, vorzugsweise 3 bis 9g/10min (230°C, 21,6N DIN 53 735). Des weiteren sind die Copolymeren vorzugsweise durch einen hohen Verteilungsfaktor gekennzeichnet, der im allgemeinen über 70 liegt, vorzugsweise 80 -100 beträgt. Damit wird charakterisiert, ob die Ethylenbausteine einzeln oder blockartig in die Propylenkette eingebaut sind. Derartige Verteilungsfaktoren kann man aus dem ¹³C-NMR Spektrum des Copolymeren ermitteln.

- [036] Die Deckschicht I (Außenseite) enthält mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis <100 Gew.-% des beschriebenen Mini-Copolymeren. Neben diesem Hauptbestandteil kann die Deckschicht übliche Additive wie Antiblockmittel, Gleitmittel, Antistatika, Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen enthalten, im allgemeinen jedoch keine vakuo-leninitierenden Füllstoffe, d.h. die Deckschicht I ist frei von Vakuolen. Gegebenenfalls können geringe Mengen eines zweiten verschiedenen Propylenpolymeren enthalten sein, dessen Anteil aber vorzugsweise unter 20 Gew.-%, insbesondere 0 bis 10 Gew.-%, insbesondere >0 bis 5 Gew.-% liegt. Derartige Ausführungsformen sind nicht bevorzugt, aber denkbar falls beispielsweise Additive über Konzentrate eingearbeitet werden, die auf einem anderen Polymeren, wie z.B. Propylenhomopolymer oder andere Propylenmischpolymerisaten, beruhen.
- [037] Die Dicke dieser Deckschicht I beeinflusst die Rollneigung der Folie wesentlich, d.h. je dicker die Deckschicht I ist, desto stärker wirkt die Rollneigung in Richtung dieser Deckschicht I oder desto weniger ausgeprägt ist eine vorhandene Rollneigung zur Innenseite der Folie. Da im allgemeinen eine Planlage oder eine leichte Rollneigung zur Innenseite gewünscht ist, wird man in der Praxis für die Deckschicht I mit mindestens 80 Gew.-% Minicopolymeren eine dünne Schichtdicke im Bereich von 0,1 bis 3µm, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 µm wählen. Liegt die Dicke der Deckschicht I über 3 µm sind die wirkende Kräfte so groß, daß die Rollneigung zur Außenseite nur noch schwierig durch eine Schicht II auf der Innenseite kompensiert werden kann. Die Auswahl und Zusammensetzung dieser Schichten II ist dann sehr eingeschränkt und richtet sich nur noch danach wie Planlage erzielt werden kann.
- [038] Wenn die Deckschicht I zusätzlich eine geringe Menge, beispielsweise 5 bis 15 Gew.-% eines weiteren davon verschiedenen Polymeren enthält, kann gegebenenfalls eine etwas höhere Schichtdicke von bis zu 5µm gewählt werden, da das zusätzliche Polymere die induzierte Rollneigung schwächen kann, aber auch in diesem Fall sind 0,5 bis 1,5µm bevorzugt.
- [039] Zur Verbesserung der Hafteigenschaften, insbesondere der Bedruckbarkeit wird die

Oberfläche der Deckschicht I im allgemeinen in an sich bekannter Weise mittels Corona, Flamme oder Plasma einem Verfahren zur Erhöhung der Oberflächenspannung unterworfen. Typischerweise liegt dann die Oberflächenspannung der so behandelten Deckschicht I in einem Bereich von 35 bis 45 mN/m.

[040] Erfindungsgemäß ist auf der gegenüberliegenden Seite der Basisschicht (Innenseite) eine weitere Schicht II angeordnet, welche mindestens 40 bis 100 Gew.-% Minicopolymer enthält, vorzugsweise 55 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 90 Gew.-%, sowie gegebenenfalls übliche Additive wie Antiblockmittel, Gleitmittel, Antistatika, Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält auch die Schicht II keine vakuoleninitierenden Füllstoffe, d.h. sie ist wie die Deckschicht I vakuolenfrei. Die Schicht II kann eine Deckschicht II und/oder eine Zwischenschicht II auf der Innenseite sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Schicht II eine Zwischenschicht II, welche von einer zweiten Deckschicht abgedeckt ist. Diese Ausführungsform ermöglicht die Oberfläche der Etiketteninnenseite über die Zusammensetzung der zweiten Deckschicht so zu gestalten, daß sie im Hinblick auf den In-mould Prozeß oder für die Aufnahme eines Klebers optimiert ist oder gegebenenfalls mit einer weiteren Bedruckung versehen werden kann. Will man im Hinblick auf bestimmte Eigenschaften der Folie nicht die Zwischenschicht auf der Innenseite mit Minicopolymer modifizieren, kann die Schicht II mit Minicopolymer auch eine Deckschicht II sein.

[041] Die Rollneigung der erfindungsgemäßen Folie hängt, bei gegebener Dicke und Zusammensetzung der Deckschicht I, sowohl von der Dicke der Schicht II als auch vom Gehalt an Minicopolymer in der Schicht II ab. Zusätzlich kommt es darauf an, ob die Schicht II eine Deckschicht II oder eine Zwischenschicht II ist. Bei gleicher Dicke und gleicher Zusammensetzung einer Schicht II wirken stärkere Kräfte durch eine Deckschicht II im Vergleich zu einer Zwischenschicht II.

[042] Grundsätzlich gilt, daß durch dickere Schichten II die Rollneigung zur Innenseite verstärkt wird (bzw. Rollneigung zur Außenseite geschwächt). Bei einer gegebenen Dicke der Schicht II wird die Rollneigung in Richtung dieser Schicht II durch einen höheren Anteil an Minicopolymer in der Schicht II verstärkt. Überraschenderweise ist jedoch ein Mindestgehalt von 40 Gew.-% in der Schicht II erforderlich, um die Wirkung der Deckschicht I zu kompensieren und eine gute Planlage einzustellen. Liegt der Gehalt in der Schicht II unter 40 Gew.-% kann auch bei einer signifikanten Erhöhung der Dicke der Schicht II keine Planlage erzielt werden, selbst wenn damit die Menge an Minicopolymer auf der Innenseite ein Vielfaches der Menge auf der Außenseite beträgt. Somit kommt es für die Einstellung einer guten Planlage nicht nur darauf, daß auf beiden Seiten der Basisschicht je eine Schicht aus Minicopolymer angebracht ist. Es ist auch nicht hinreichend, daß die gleiche Menge auf jeder Seite

vorhanden ist. Offenbar spielen auch die Strukturen, die sich in den Schichten ausbilden eine entscheidende Rolle. Es wurde ursprünglich erwartet, daß die Rollneigungskräfte proportional zur Minicopolymer Menge sind und Planlage durch Einstellung gleicher Mengen auf beiden Seiten der Basisschicht erzielt werden könnte. Es stellte sich jedoch heraus, daß die Zusammenhänge komplizierter sind und mehrere Faktoren auf einander abgestimmt werden müssen. Überraschenderweise muß die Schicht II mindestens 40 Gew.-% Minicopolymer enthalten. Variiert man den Gehalt an Minicopolymer in der Schicht II in dem erfindungswesentlichen Bereich von 40 bis 100 Gew.-% gilt zusätzlich, daß die Schichtdicke umso dicker gewählt wird, je geringer der Minicopo-Gehalt in der Schicht II ist, bzw. umso dünner je mehr sich der Minicopo-Gehalt den 100 Gew.-% nähert.

[043] Enthalten Deckschicht I und Schicht II in etwa gleiche Menge (Differenz 0 bis 10 Gew.-%) an Minicopolymer, d.h. auch die Schicht II über 80 Gew.-%, vorzugsweise über 90 Gew.-%, dann sollten sich die Schichtdicken (Schicht II/Deckschicht I) nur gering unterscheiden. Beispielsweise sollte eine Deckschicht II mit >80 bis 100 Gew.-% Minicopolymer im allgemeinen 0,2 bis 1,0µm dicker als die Deckschicht I sein, d.h. 0,3 bis 4,0µm; bzw. bis zu 6µm dick, vorzugsweise 0,5 bis 3,0µm. Wenn die Schicht II beispielsweise eine Zwischenschicht II mit >80 bis 100 Gew.-% Minicopolymer ist, dann sollte diese Zwischenschicht II 0,5 bis 3µm dicker als die Deckschicht I sein, d.h. 0,6 bis 6µm, vorzugsweise 1,5 bis 5µm

[044] Enthält die Schicht II eine Mischung aus 40 bis 80 Gew.-% Minicopolymer und mindestens 20 bis 60 Gew.-% eines weiteren Polymeren ist die Schicht II immer dicker als die Deckschicht I, vorzugsweise mindestens 1µm dicker, insbesondere 1,5 bis 6µm dicker, d.h. die Dicke dieser Schicht II variiert grundsätzlich von >1,0 bis 9µm, bzw. bis zu 11µm. Je geringer der Gehalt an Minicopolymer in der Schicht II ist, desto mehr sollte die Dicke der Schicht II die Dicke der Deckschicht I überschreiten. Die Dicke einer Zwischenschicht II mit 40 bis 80 Gew.-% Minicopolymer liegt vorzugsweise im Bereich von 1,1 bis 11µm, insbesondere 1 bis 8µm. Die Dicke einer gemischten Deckschicht II beträgt vorzugsweise 1,1 bis 5µm.

[045]

[046] Es zeigt sich, daß für die Rollneigung der erfindungsgemäßen Folien nicht die Summen der Schichtdicken dies- und jenseits der Basisschicht wesentlich sind. Die Minicopolymeren verursachen Rollneigungskräfte, die wesentlich größer sind als bei vergleichbaren Folien aus Propylenhomo- oder Propylencopolymer-Schichten. Das Verhältnis der Dicken der Minicopolymer-Schichten I/II und deren Zusammensetzung bestimmen die Rollneigung, bzw. die Planlage im wesentlichen.

[047] Im Einzelfall wird die Auswahl der Schichtdicken und ihre Zusammensetzung auch von der Rollneigungstendenz der jeweiligen Grundstruktur abhängen. Wird durch die

übrigen Schichten, durch Verfahrenbedingungen oder durch Bedruckung zusätzliche Rollneigung nach Außen verursacht, muß man beispielsweise die Schichtdicke der Deckschicht I entsprechend reduzieren oder die Dicke und/oder die Zusammensetzung der Schicht II anpassen. Der Fachmann wird in Kenntnis der vorstehend erläuterten Zusammenhänge die passenden Schichtdicken und Zusammensetzungen durch eine überschaubare Anzahl von Versuchen leicht herausfinden.

[048] Beispielsweise haben erfindungsgemäße hochglänzende Etikettenfolien auf der Außenseite zwischen der opaken, vakuolenhaltigen Basisschicht und der Deckschicht I zum Zweck der Glanzerrhöhung eine dicke Homopolymer Zwischenschicht von 3 bis 6 μm , welche die Rollneigung in Richtung der Außenseite verstärkt. Der dominierende Effekt ist jedoch die starke Rollneigung durch die Deckschicht I, insbesondere wenn diese aus nahezu 100 Gew.-% Minicopolymer, besteht, auch wenn deren Dicke beispielsweise nur 0,5 bis 1 μm beträgt. Daher wird man bei einer solchen Folienstruktur die optimale Dicke der Zwischenschicht II für eine Planlage im Bereich von 1 bis 1,5 μm suchen, wenn die Zwischenschicht II wie die Deckschicht I aus Minicopolymer besteht. Will man im Hinblick auf andere Gebrauchseigenschaften oder aus verfahrenstechnischen Gründen die Schichtdicke der Zwischenschicht II auf beispielsweise 3 bis 4 μm erhöhen, dann kann das Minicopolymere mit einem Propylenhomopolymer gemischt werden, um so die gute Planlage zu erhalten.

[049] In den Mischungen mit mindestens einem weiteren Polymer kann das Minicopolymere grundsätzlich mit allen üblichen Polyolefinen gemischt werden, die in biaxial orientierten Polypropylenfolien eingesetzt werden. Die Schicht II enthält im allgemeinen 0 bis 60 Gew.-% Polyolefin, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% und gegebenenfalls zusätzlich übliche Additive, in jeweils wirksamen Mengen.

[050] Als Mischungskomponente werden bevorzugt isotaktische Propylenhomopolymere eingesetzt, die im wesentlichen aus Propyleneinheiten aufgebaut sind und einen Schmelzpunkt von 158 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 8 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 5 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735) und eine Isotaktizität von 92 bis 98% und einen n-heptan löslichen Anteil von weniger als 15 Gew.-% aufweisen.

[051] Daneben kann das Minicopolymere in der Schicht II auch mit siegelfähigen Propylen-copolymeren und/oder Propylen-terpolymeren gemischt werden, wobei sich diese Copolymere durch den Ethylengehalt und den Schmelzpunkt von den vorstehend beschriebenen Minicopolymeren auf jeden Fall unterscheiden. Geeignete Propylen- oder Terpolymere haben einen Schmelzpunkt von <145°C und sind im allgemeinen aus mindestens 80 Gew.-% Propylen und Ethylen und/oder Butyleneinheiten als Comonomer aufgebaut. Bevorzugte Mischpolymerisate sind statistische Ethylen-

Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von >2,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 4 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymere. Diese Co- und Terpolymeren haben im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 3 bis 15 g/10min, vorzugsweise 3 bis 9 g/10min (230°C, 21,6N DIN 53735) und vorzugsweise Schmelzpunkt von 70 bis <140°C, insbesondere 90 bis 140°C (DSC).

[052] Nach der erfindungsgemäßen Lehre kann in Ausführungsformen mit Mischungen in der Schicht II die Rollneigung der Folie über zwei Parameter auf das gewünschte Maß einstellen werden. Die Erfindung ermöglicht daher eine hohe Flexibilität. Ist beispielsweise aus verfahrenstechnischen Gründen eine maximale Zwischenschichtdicke II vorgegeben, die jedoch zur Einstellung der Planlage nicht ausreicht, kann zusätzlich der Gehalt an Minicopolymer in der Zwischenschicht II soweit erhöht werden, daß die Rollneigung zur Außenseite vollständig kompensiert wird. Des weiteren ermöglicht die Erfindung unerwünschte Rollneigung, die zum Beispiel durch variierende Rohstoffqualität oder unterschiedliche Recyclatanteile unvorhergesehene auftreten, gezielt zu beheben. Eine Anpassung der Schichtdicken oder des Gehaltes an Minicopolymer in den Schichten I oder II ist einfach möglich und führt zuverlässig zu einer stabilen Planlage.

[053] Neben den beschriebene Schichten aus Minicopolymer umfaßt die Folie gegebenenfalls weitere Schichten aus Polyolefinen. Die Zusammensetzung und Dicke dieser weiteren Schichten kann im Prinzip beliebig nach den Erfordernissen der jeweiligen Etikettenanwendung ausgewählt werden. Die weiteren Schichten enthalten im allgemeinen mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis <100 Gew.-% olefinische Polymere oder Mischungen daraus. Geeignete Polyolefine sind beispielsweise Polyethylene, Propylenhomopolymere (wie für die Basisschicht beschrieben), Propylen-copolymere und/oder Propylen-terpolymere.

[054] Als Polyolefine in den weiteren Schichten werden bevorzugt isotaktische Propylenhomopolymere eingesetzt, die im wesentlichen aus Propyleneinheiten aufgebaut sind und einen Schmelzpunkt von 158 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 0,5 bis 8 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 5 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735) und eine Isotaktizität von 92 bis 98% und einen n-heptan löslichen Anteil von weniger als 15 Gew.-% aufweisen.

[055] Daneben können siegelfähige Propylen-copolymere und/oder Propylen-terpolymere

eingesetzt werden, wobei sich diese Copolymere durch den Ethylengehalt und den Schmelzpunkt von den vorstehend beschriebenen Minicopolymeren auf jeden Fall unterscheiden. Geeignete Propylen-Co- oder Terpolymere haben einen Schmelzpunkt von $<145^{\circ}\text{C}$ und sind im allgemeinen aus mindestens 80 Gew.-% Propylen und Ethylen und/oder Butyleneinheiten als Comonomer aufgebaut. Bevorzugte Mischpolymerisate sind statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von $>2,5$ bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, oder statistische Propylen-Butylen-1-Copolymere mit einem Butylengehalt von 4 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Terpolymere. Diese Co- und Terpolymeren haben im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 3 bis 15 g/10min, vorzugsweise 3 bis 9 g/10min (230°C , 21,6N DIN 53735) und vorzugsweise Schmelzpunkt von 70 bis $<140^{\circ}\text{C}$, insbesondere 90 bis 140°C (DSC).

- [056] Geeignete Polyethylene sind beispielsweise HDPE, MDPE, LDPE, LLDPE, VLDPE worunter HDPE und MDPE Typen besonders bevorzugt sind. Das HDPE hat im allgemeinen einen MFI (50 N/190 °C) von größer 0,1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise 0,6 bis 20 g/10min, gemessen nach DIN 53 735 und eine Viskositätszahl, gemessen nach DIN 53 728, Teil 4, oder ISO 1191, im Bereich von 100 bis $450\text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise 120 bis $280\text{ cm}^3/\text{g}$. Die Kristallinität beträgt 35 bis 80 %, vorzugsweise 50 bis 80 %. Die Dichte, gemessen bei 23°C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, liegt im Bereich von $>0,94$ bis $0,96\text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20°C/min), liegt zwischen 120 und 140°C . Geeignetes MDPE hat im allgemeinen einen MFI (50 N/190 °C) von größer 0,1 bis 50 g/10 min, vorzugsweise 0,6 bis 20 g/10min, gemessen nach DIN 53 735. Die Dichte, gemessen bei 23°C nach DIN 53 479, Verfahren A, oder ISO 1183, liegt im Bereich von $>0,925$ bis $0,94\text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt, gemessen mit DSC (Maximum der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20°C/min), liegt zwischen 115 und 130°C .

- [057] Eine derartige weitere Schichten ist beispielsweise eine Zwischenschicht auf der Außenseite der Folie, welche zwischen der Basisschicht und der Deckschicht I angebracht ist, nachstehend erste Zwischenschicht genannt. Die Schichtdicke der ersten Zwischenschicht liegt üblicherweise im Bereich von 2 bis $8\text{ }\mu\text{m}$, vorzugsweise 3 bis $6\text{ }\mu\text{m}$.

- [058] Diese erste Zwischenschicht ist vorzugsweise zur Erzeugung eines hohen Glanzes in an sich bekannter Weise aus isotaktischen Propylenhomopolymer aufgebaut. Ge-

gegebenfalls kommen auch die vorstehend beschriebenen anderen üblichen Propylen-copolymere oder Propylenterpolymere sowie Mischungen aus diesen Polyolefinen in Frage. Des Weiteren ist es zur Erhöhung des Weißgrades vorteilhaft die erste Zwischenschicht mit einer üblichen Menge von 2 bis 12 Gew.-% TiO₂ zu modifizieren. Im allgemeinen wird eine derartige erste Zwischenschicht keine Vakuolen aufweisen.

[059] Ausführungsformen mit einer Zwischenschicht II weisen als weitere Schicht eine zweite Deckschicht auf der Folieninnenseite auf, deren Dicke im Bereich von 1 bis 5 µm variieren kann. Im Hinblick auf die Verwendung der Folie als In-Mould Etikettenfolie ist für die zweite Deckschicht eine Mischung aus den beschriebenen Propylen-Co- und/oder Terpolymeren und den genannten Polyethylenen besonders bevorzugt. Diese Deckschichtmischungen sind vorteilhaft zur Erzeugung einer Oberflächenrauheit, die beim Spritzguß- oder Blasformprozeß eine blasenfrei Applikation und die Haftung des Etiketts günstig beeinflusst. Hierfür sind HDPE und/oder MDPE-haltige Deckschichtmischungen mit einem HDPE oder MDPE Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 40 Gew.-% besonders vorteilhaft. Für andere Anwendungen können siegelfähige Deckschichten aus üblichen Propylenco- oder -terpolymeren gewählt werden.

[060] Ausführungsformen mit einer Minicopolymer-Deckschicht II weisen gegebenenfalls eine zweite Zwischenschicht zwischen dieser Deckschicht II und der Basisschicht auf, deren Dicke 1 bis 5µm beträgt. Diese zweite Zwischenschicht kann grundsätzlich wie die im vorstehenden Absatz beschriebene zweite Deckschicht zusammengesetzt sein, d.h. aus PE-Mischungen zur Unterstützung einer Oberflächenrauheit oder aus üblichen Propylen-copolymer oder -terpolymeren aufgebaut sein. Gegebenenfalls kann diese zweite Zwischenschicht TiO₂-haltig sein und/oder Vakuolen aufweisen.

[061] Die weiteren Schichten können zusätzlich übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen enthalten.

[062] Die Basisschicht der Mehrschichtfolie enthält Polyolefin, vorzugsweise ein Propylenpolymer und gegebenenfalls vakuoleninitierende Füllstoffe und/oder Pigmente, sowie gegebenenfalls übliche Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 50 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 98 Gew.-%, insbesondere 70 bis 95 Gew.-%, des Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.

[063] Als Polyolefine der Basisschicht sind Propylenpolymere bevorzugt. Diese Propylenpolymeren enthalten 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 120°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1 bis 10 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 8 g/10 min, bei 230°C

und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735). Isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C₄-C₈-Olefinen mit einem Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Basisschicht dar, wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Gewichtsprozentbeziehe sich auf das jeweilige Polymere.

- [064] Des weiteren ist eine Mischung aus den genannten Propylenhomo- und/oder -copolymeren und/oder -terpolymeren und anderen Polyolefinen, insbesondere aus Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen, geeignet, wobei die Mischung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, Propylenpolymerisat enthält. Geeignete andere Polyolefine in der Polymermischung sind Polyethylene, insbesondere HDPE, MDPE, LDPE, VLDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.
- [065] Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich in einer Ausführungsform durch eine erniedrigte Dichte aus, welche durch Vakuolen in der Basisschicht verursacht wird, die der Folie gleichzeitig ein opakes Aussehen verleihen. "Opake Folie" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung eine undurchsichtige Folie, deren Lichtdurchlässigkeit (ASTM-D 1003-77) höchstens 70 %, vorzugsweise höchstens 50 %, beträgt.
- [066] Die opake Basisschicht enthält vakuoleninitierende Füllstoffe in einer Menge von maximal 30 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der opaken Basisschicht. Vakuoleninizierende Füllstoffe sind feste Teilchen, die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen. Die Vakuolen reduzieren die Dichte und geben den Folien ein charakteristisches perlmuttartiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen "Vakuole/Polymermatrix" entsteht. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchendurchmesser der vakuoleninizierenden Füllstoffe 1 bis 6 µm, vorzugsweise 1,5 bis 5 µm.
- [067] Übliche vakuoleninizierende Füllstoffe sind anorganische und/oder organische, mit Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere Copolymere von cyclischen Olefinen (COC) wie in EP-A-O 623 463 beschrieben, Polyester, Po-

lystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, Calciumcarbonat, Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere sind bevorzugt.

[068] In einer weiteren Ausführungsform kann die Basisschicht Pigmente in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%, enthalten. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

[069] Pigmente sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen und im allgemeinen einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,01 bis 1 μm haben. Bevorzugt sind "Weißpigmente", welche die Folien weiß anfärben. Möglich sind auch "Buntpigmente", welche der Folie eine bunte oder schwarze Farbe verleihen.

[070] Übliche Pigmente sind Materialien wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolin-Ton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden. Titandioxid ist besonders bevorzugt. Verschiedene Modifikationen und Beschichtungen von TiO_2 sind an sich im Stand der Technik bekannt.

[071] Die Dichte der erfindungsgemäßen opaken Folie mit vakuolenhaltiger Basisschicht kann in relativ weiten Grenzen variieren und liegt in einem Bereich von 0,35 bis 0,8 g/cm^3 , vorzugsweise 0,4 bis 0,7 g/cm^3 . Für Ausführungsformen die zusätzlich zu den vakuoleninitierenden Teilchen Pigmente, wie z. B. TiO_2 in der Basisschicht enthalten, wird die Dichte der Folie vergleichsweise höher liegen, beispielsweise in einem Bereich von 0,4 bis 0,9 g/cm^3 , vorzugsweise 0,45 bis 0,8 g/cm^3 .

[072] In einer transparenten Ausführungsform hat die Folie eine vakuolenfreie Basisschicht ohne Pigmente. In diesem Fall ist die Basisschicht im wesentlichen aus den vorstehend beschriebenen Polymeren aufgebaut.

[073] In einer weißen, vakuolenfreien Ausführungsform enthält die Basisschicht der Folie keine vakuoleninitierende Füllstoffe jedoch Pigmente, vorzugsweise TiO_2 in einer Menge von 2 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der Basisschicht.

[074]

[075] Die Gesamtdicke der Folie liegt im allgemeinen in einem Bereich von 20 bis 120 μm , vorzugsweise 30 bis 100 μm , insbesondere 50 bis 90 μm .

[076] Für bestimmte Anwendungen kann die Folie auf der Oberfläche der Deckschicht I metallisiert werden. Hierbei können die üblichen Verfahren, wie thermische Verdampfung, Sputtern, Elektronenstrahlbedampfung und ähnliche eingesetzt werden. Vorzugsweise wird nach einem der genannten Verfahren eine Aluminiumschicht, beispielsweise in einer Dicke von 10 bis 200 nm, aufgebracht. Diese Ausführungsformen zeichnen sich durch einen besonderen metallischen Glanz aus, der für hochwertige Eti-

kettenanwendungen besonders wünschenswert sein kann.

- [077] Um bestimmte Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polyolefinfolie noch weiter zu verbessern, können sowohl die Basisschicht, die Zwischenschicht/en als auch die Deckschicht/en weitere Zusätze in einer jeweils wirksamen Menge enthalten, vorzugsweise Antistatika und/oder Antiblockmittel und/oder Gleitmittel und/oder Stabilisatoren und/oder Neutralisationsmittel, die mit den Propylenpolymeren der Basisschicht und der Deckschicht/en verträglich sind, mit Ausnahme der Antiblockmittel, die im allgemeinen unverträglich sind und bevorzugt in der oder den Deckschichten eingesetzt werden. Alle Mengenangaben in der folgenden Ausführung in Gewichtsprozent (Gew.-%) beziehen sich jeweils auf die Schicht oder Schichten, der oder denen das Additiv zugesetzt sein kann.
- [078] Bevorzugte Antistatika sind Alkali-alkansulfonate, polyethermodifizierte, d. h. ethoxylierte und/oder propoxylierte Polydiorganosiloxane (Polydialkylsiloxane, Polyalkylphenylsiloxane und dergleichen) und/oder die im wesentlichen geradkettigen und gesättigten aliphatischen, tertiären Amine mit einem aliphatischen Rest mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, die mit Hydroxy-(C_1-C_4)-alkyl-Gruppen substituiert sind, wobei N,N-bis-(2-hydroxyethyl)-alkylamine mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, im Alkylrest besonders geeignet sind. Die wirksame Menge an Antistatikum liegt im Bereich von 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Des Weiteren wird Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,03 % bis 0,2 % bevorzugt als Antistatikum eingesetzt.
- [079] Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Aluminiumoxid, Calciumphosphat und dergleichen und/oder organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate, voll- oder teilvernetzte Silikone und dergleichen, bevorzugt werden Siliciumdioxid, Aluminiumsilicat oder voll- oder teilvernetzte Silikone. Die wirksame Menge an Antiblockmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6 μm , insbesondere 2 und 5 μm , wobei Teilchen mit einer kugelförmigen Gestalt, wie in der EP-A-0 236 945 und der DE-A-38 01 535 beschrieben, besonders geeignet sind. Bevorzugt werden die Antiblockmittel den Deckschichten zugesetzt.
- [080] Gleitmittel sind höhere aliphatische Säureamide, höhere aliphatische Säureester, Wachse und Metallseifen sowie Polydimethylsiloxane. Die wirksame Menge an Gleitmittel liegt im Bereich von 0,1 bis 3 Gew.-%. Besonders geeignet ist der Zusatz von höheren aliphatischen Säureamiden im Bereich von 0,15 bis 0,25 Gew.-% in der Basisschicht und/oder den Deckschichten. Ein insbesondere geeignetes aliphatisches Säureamid ist Erucasäureamid. Der Zusatz von Polydimethylsiloxanen ist im Bereich von 0,3 bis 2,0 Gew.-% bevorzugt, insbesondere Polydimethylsiloxane mit einer

Viskosität von 10 000 bis 1 000 000 mm²/s. Besonders günstig ist der Zusatz der Polydimethylsiloxane in eine oder beide Deckschichten.

- [081] Als Stabilisatoren können die üblichen stabilisierend wirkenden Verbindungen für Ethylen-, Propylen- und andere Olefinpolymere eingesetzt werden. Deren Zusatzmenge liegt zwischen 0,05 und 2 Gew.-%. Besonders geeignet sind phenolische Stabilisatoren, Alkali-/Erdalkalistearate und/oder Alkali-/Erdalkalicarbonate. Phenolische Stabilisatoren werden in einer Menge von 0,1 bis 0,6 Gew.-%, insbesondere 0,15 bis 0,3 Gew.-%, und mit einer Molmasse von mehr als 500 g/mol bevorzugt. Pentaerythrityl-Tetrakis-3-(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxyphenyl)-Propionat oder 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-Tertiärbutyl-4-Hydroxybenzyl)benzol sind besonders vorteilhaft.
- [082] Neutralisationsmittel sind vorzugsweise Calciumstearat und/oder Calciumcarbonat und/oder synthetisches Dihydrotalcit (SHYT) einer mittleren Teilchengröße von höchstens 0,7 µm, einer absoluten Teilchengröße von kleiner 10 µm und einer spezifischen Oberfläche von mindestens 40 m²/g. Im allgemeinen werden Neutralisationsmittel in einer Menge von 50 bis 1000 ppm, bezogen auf die Schicht eingesetzt.
- [083] Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren, wobei insbesondere das Stenterverfahren bevorzugt ist.
- [084] Im Rahmen dieses Verfahrens werden die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen, die Folie anschließend gestreckt (orientiert), die gestreckte Folie thermofixiert und gegebenenfalls an der zur Behandlung vorgesehenen Oberflächenschicht plasma-, corona- oder flammbehandelt.
- [085] Im Einzelnen wird hierbei wie beim Extrusionsverfahren üblich das Polymere bzw. die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die vakuoleninitierenden Füllstoffe und andere gegebenenfalls zugesetzte Additive bereits im Polymer bzw. in der Polymermischung enthalten sein können. Alternativ können diese Zusatzstoffe auch über ein Masterbatch eingearbeitet werden.
- [086] Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 5 bis 100 °C, vorzugsweise 10 bis 50°C, abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.
- [087] Die so erhaltene Folie wird dann längs und quer zur Extrusionsrichtung gestreckt, was zu einer Orientierung der Molekülketten führt. Das Längsstrecken wird man

vorzugsweise bei einer Temperatur von 80 bis 150 °C zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnelllaufender Walzen durchführen und das Querstrecken vorzugsweise bei einer Temperatur von 120 bis 170°C mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens. Die Längsstreckverhältnisse liegen im Bereich von 4 bis 8 vorzugsweise 4,5 bis 6. Die Querstreckverhältnisse liegen im Bereich von 5 bis 10, vorzugsweise 7 bis 9.

- [088] An die Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,1 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 100 bis 160 °C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.
- [089] Bevorzugt wird/werden nach der biaxialen Streckung eine oder beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden plasma-, corona- oder flammbehandelt. Die Behandlungsintensität liegt im allgemeinen im Bereich von 35 bis 50 mN/m, vorzugsweise 37 bis 45 mN/m, insbesondere 39 bis 40mN/m.
- [090] Für die Coronabehandlung wird die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 10 000 V und 10 000 Hz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen. Die Behandlungsintensitäten liegen im üblichen Rahmen, wobei 37 bis 45 mN/m bevorzugt sind.
- [091] Die erfindungsgemäße Folie kann besonders vorteilhaft für verschiedene Etikettenanwendungen eingesetzt werden. Die Rollneigung kann im Hinblick auf die Erfordernisse der speziellen Etikettieretechniken optimiert werden. Im einzelnen sind die folgenden Etikettenanwendungen bevorzugt:
- [092] In-Mould Etikettierung beim Spritzgießen von Behältern aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, wobei, die zweite Seite (Innenseite) der Folie beim Etikettieren dem Behältnis zugewandt ist und die Deckschicht I, die Außenseite des etikettierten Behälters bildet. Rundumetiketten, die auf der Oberfläche der zweiten Seite (Innenseite) in einem Teilbereich einen Schmelzkleber aufweisen. Selbstklebetiketten, die teil- oder vollflächig auf der Oberfläche der zweiten Seite einen Kleber aufweisen. Spot Patch Etiketten, die vollflächig auf der Oberfläche der zweiten Seite einen Kleber aufweisen. Blow-Mould Etiketten, die beim Blasformen von Behältern aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, so aufgebracht werden, daß die Innenseite der Folie beim Etikettieren dem Behältnis zugewandt ist und die Deckschicht I die Außenseite des Etiketts bildet. Gegebenfalls kann die Folie für alle genannten Etiket-

- tenanwendungen auf der Oberfläche der ersten Deckschicht metallisiert sein.
- [093] Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:
- [094] Rollneigung:
- [095] Die Bestimmung der Rollneigung erfolgt an einem DIN A 4 Bogen, der aus der Folie in Maschinenlaufrichtung geschnitten wird (Langseite des DIN A4 Blattes in MD Richtung). Die Folie wird mit der Oberfläche I auf eine plane Unterlage aufgelegt (Oberfläche II zeigt nach oben). Mittels einer Schneidklinge wird der Bogen in der Mitte kreuzweise eingeschnitten. Jede Schnittlänge beträgt ca. 10 cm. Die Schnitte werden so angeordnet, daß sie zueinander rechtwinklig sind und zur Maschinenlaufrichtung (MD) einen Winkel von 45° aufweisen (Fig. 1). Nach Ausführung des Kreuzschnittes biegen sich die entstehenden Spitzen bei vorhandener Rollneigung (zur Seite II) nach oben. Als Wert für die Rollneigung zur Seite II wird der Abstand der höchsten Spitze zur Unterlage angegeben. Die Rollneigung zur anderen Seite I wird durch umgedrehtes Auflegen und analoge Ausführung ermittelt.
- [096] Schmelzflußindex
- [097] Der Schmelzflußindex wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen.
- [098] Lichtdurchlässigkeit
- [099] Die Lichtdurchlässigkeit wird in Anlehnung an ASTM-D 1003-77 gemessen.
- [100] Trübung
- [101] Die Trübung der Folie wurde nach ASTM-D 1003-52 gemessen.
- [102] Glanz
- [103] Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° (oder 60° bei matten Oberflächen) eingestellt. Ein Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.
- [104] Opazität und Weißgrad
- [105] Die Bestimmung der Opazität und des Weißgrads erfolgt mit Hilfe des elektronischen Remissionsspektrometers. Die Opazität wird nach DIN 53 146 bestimmt. Der Weißgrad wird als $WG = RY + 3 RZ - 3 RX$ definiert, wobei WG der Weißgrad ist, RY, RZ, RX sind entsprechende Reflexionsfaktoren bei Einsatz der Y-, Z-, und X-Farbmeßfilter. Als Weißstandard wird ein Preßling aus Bariumsulfat (DIN 5033 Teil 9) verwendet. Eine ausführliche Beschreibung ist z.B. in Hansl Loos "Farbmessungen",

Verlag Beruf und Schule, Itzehoe (1989) beschrieben

[106] Bestimmung des Ethylengehalts

[107] Der Ethylengehalt der Copolymeren wird mittels ^{13}C -NMR Spektroskopie bestimmt. Die Messungen wurden mit einem Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker Avance 360 durchgeführt. Das zu charakterisierende Copolymer wird in Tetra-chlorethan gelöst, so daß eine 10% Mischung entsteht. Als Bezugsstandard wurde Octamethyl- tetrasiloxan (OTMS) zugegeben. Das Kernresonanzspektrum wurde bei 120°C gemessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte wie in J.C. Randall Polymer Sequence Distribution (Academic Press, New York, 1977) beschrieben.

[108] Der Verteilungsfaktor VF wird ebenfalls aus dem NMR-Spektrum bestimmt und ist definiert als

[109] $\text{VF} =$

[110] wobei C_g der Gesamtgehalt an Ethylen im Copolymer in Gew.-% bedeutet und C_i den Anteil an Ethylen in Gew.-%, der als isolierter Ethylenanteil vorliegt, d.h. ein einzelner Ethylenbaustein befindet sich zwischen zwei Propylenbausteinen.

[111] Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie

[112] Die Bestimmung des Schmelzpunkt und der Schmelzenthalpie erfolgt mittels DSC- (Differential-Scanning-Calometrie) Messung (DIN 51 007 und DIN 53 765). Einige Milligramm (3 bis 5 mg) des zu charakterisierenden Rohstoffs werden in einem Differentialkalorimeter mit einer Heizgeschwindigkeit von 20°C pro Minute aufgeheizt. Es wird die Wärmeflußrate gegen die Temperatur aufgetragen und der Schmelzpunkt als Maximum der Schmelzkurve und die Schmelzenthalpie als Fläche des jeweiligen Schmelzpeaks ermittelt. Die Werte wurden aus den Kurven des zweiten Aufschmelzens bestimmt.

[113]

[114] Dichte

[115] Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

[116] Einreißfestigkeit

[117] Zur Bestimmung der Einreißfestigkeit wird die Folie mit ihrer erfindungsgemäßen Deckschicht gegen eine transparente siegelfähige Verpackungsfolie (Typ Tresaphan GND 30) gesiegelt. Hierbei werden zwei 15mm breite Folienstreifen übereinandergelegt und bei einer Temperatur von 130°C und einer Siegelzeit von 0,5 sec und einem Siegedruck von 10 N/cm^2 in einem Siegelgerät HSG/ETK der Firma Brugger gesiegelt. Anschließend werden die beiden Streifen nach der T-Peel Methode auseinander gezogen. Hierbei wird in üblicher Weise das Kraft-Weg Diagramm beim Peelen gemessen. Als Einreißfestigkeit wird die maximale Kraft vor dem Einreißen der gesiegelten Probe angegeben.

[118] Oberflächenspannung

- [119] Die Oberflächenspannung wurde mittels Tintenmethode nach DIN 53 364 bestimmt.
- [120] Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.
- [121] Beispiel 1
- [122] Nach dem Coextrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 240 bis 250°C eine fünfschichtige Vorfolie extrudiert. Diese Vorfolie wurde zunächst auf einer Kühlwalze abgezogen und abgekühlt. Anschließend wurde die Vorfolie in Längs- und Querrichtung orientiert und abschließend fixiert. Die Oberfläche der Deckschicht I wurde mittels Corona zur Erhöhung der Oberflächenspannung vorbehandelt. Die fünfschichtige Folie hatte einen Schichtaufbau Deckschicht I/erste Zwischen[schicht]/Basisschicht/ Zwischen[schicht II]/zweite Deckschicht. Die einzelnen Schichten der Folie hatten die folgende Zusammensetzung:
- [123] Deckschicht I 0,7 µm:
- [124] 100 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 1,7 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 151°C; und einem Schmelzflußindex von 8,5 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 96,9 J/g
- [125] Erste Zwischenschicht 4,5 µm:
- [126] 94 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)
- [127] 6 Gew.-% TiO₂, mittlerer Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,3 µm
- [128] Basisschicht
- [129] 85,6 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und
- [130] 14 Gew.-% Calciumcarbonat, mittlerer Teilchendurchmesser von 3,5 µm
- [131] 0,2 Gew.-% tertiäres aliphatische Amin als Antistatikum (Armostat 300)
- [132] 0,2 Gew.-% Erucasäureamid als Gleitmittel (ESA)
- [133] Zwischenschicht II 1,4µm:
- [134] 85 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 1,7 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 151°C; und einem Schmelzflußindex von 8,5 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 96,9 J/g
- [135] 15 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)

- [136] Zweite Deckschicht 3µm:
- [137] 65 Gew.-% Ethylen-Propylen Copolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 4 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 136°C; und einem Schmelzflußindex von 7,3 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 64,7 J/g und
- [138] 34,8 Gew.-% Polyethylen mit einer Dichte von 0,93 g/cm³ und einem Schmelzflußindex (190°C und 50 N) 0,8 g/10min und
- [139] 0,2 Gew.-% Antiblockmittel mittlerer Teilchendurchmesser ca. 4µm
- [140] Alle Schichten der Folie enthielten zusätzlich Stabilisator und Neutralisationsmittel in üblichen Mengen.
- [141] Im einzelnen wurde die folgenden Bedingungen und Temperaturen bei der Herstellung der Folie gewählt wurden:
- [142] Extrusion: Extrusionstemperatur ca. 245 °C
- [143] Abkühlwalze: Temperatur 25°C,
- [144] Längsstreckung: T = 105 °C
- [145] Längsstreckung um den Faktor 5
- [146] Querstreckung: T = 149 °C
- [147] Querstreckung um den Faktor 9
- [148] Fixierung T = 143°C
- [149] Die Folie wurde auf der Oberfläche der Deckschicht I mittels Corona oberflächenbehandelt und wies eine Oberflächenspannung von 38mN/m auf. Die Folie hatte eine Dicke von 75 µm und eine Dichte von 0,55 g/cm³.
- [150] Beispiel 2
- [151] Es wurde eine Folie nach Beispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde die Dicke der Zwischenschicht II von 1,4µm auf 2µm erhöht.
- [152] Beispiel 3
- [153] Es wurde eine Folie nach Beispiel 2 hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde der Gehalt an Minicopolymer in der Zwischenschicht II auf 70 Gew.-% reduziert und der Anteil an Propylenhomopolymer entsprechend auf 30 Gew.-% erhöht.
- [154] Beispiel 4
- [155] Es wurde eine Folie nach Beispiel 1 hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurden die Dicken und Zusammensetzung der Zwischenschichten des Beispiel 1 geändert. Die Dicken und Zusammensetzungen der übrigen Schichten blieben unverändert.
- [156] Erste Zwischenschicht 1,5 µm:
- [157] 94 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)

- [158] 6 Gew.-% TiO_2 , mittlerer Teilchendurchmesser von 0,1 bis 0,3 μm
- [159] Zwischenschicht II 4 μm :
- [160] 55 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 1,7 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 151°C; und einem Schmelzflußindex von 8,5 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 96,9 J/g und
- [161] 45 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)
- [162] Beispiel 5
- [163] Es wurde eine Folie wie in Beispiel 4 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 4 wurde die Dicke der Zwischenschicht II von 4 μm auf 2 μm reduziert.
- [164] Vergleichsbeispiel 1
- [165] Es wurde eine Folie wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde die Zusammensetzung der Zwischenschicht II verändert, die Dicke wurde bei 2 μm belassen. Die Zusammensetzung der Zwischenschicht II war jetzt:
- [166] 100 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735)
- [167] Vergleichsbeispiel 2
- [168] Es wurde eine Folie wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 2 wurde der Gehalt an Minicopolymer in der Zwischenschicht II von 70 Gew.-% auf 30 Gew.-% erniedrigt und der Gehalt an Propylenhomopolymer entsprechend von 30 Gew.-% auf 70 Gew.-% erhöht.
- [169] Vergleichsbeispiel 3
- [170] Es wurde eine Folie wie in Vergleichsbeispiel 2 beschrieben hergestellt. Im Unterschied zu Vergleichsbeispiel 2 wurde die Zusammensetzung der Zwischenschicht II und der Deckschicht I geändert:
- [171] Deckschicht I 0,7 μm :
- [172] 100 Gew.-% Ethylen-Propylencopolymerisat mit einem Ethylen-Anteil von 4 Gew.-% (bezogen auf das Copolymer) und einem Schmelzpunkt von 136°C; und einem Schmelzflußindex von 7,3 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN 53 735) und einer Schmelzeenthalpie von 64,7 J/g
- [173] Zwischenschicht II 2 μm :
- [174] 100 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 2,16 kg Belastung (DIN

53 735).

[175] Die Eigenschaften der Folien nach den Beispielen und den Vergleichsbeispielen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

[176] Tabelle 1

[177]

Tabelle 1

Beispiele	Rollneigung zur Seite II (Glanzseite) in mm	Rollneigung zur Seite I (Mattseite) in mm	Einreißfestigkeit N/15mm	Glanz 20° DSI in %	Dicke der ZWS II in µm	Gehalt Minicopo in ZWS II in %
Bsp. 1	~ 0	~ 0	3,5	50	1,4	85
Bsp. 2	keine	5	3,4	50	2,0	85
Bsp. 3	keine	0,2	3,5	50	2,0	70
Bsp. 4	0,3	keine	2,9	27	4,0	55
Bsp. 5	6	keine	2,8	27	2,0	55
VB 1	keine	15	3,6	49	2,0	0
VB 2	keine	12	3,6	50	2,0	30
VB 3	2	keine	2,0	45	2,0	0

Unerkannter Text

[178]

[179] Fig I

[180]

Ansprüche

- [001] Patentansprüche
- [002] 1. Mehrschichtige biaxial orientierte Polypropylenfolie aus einer Basisschicht und einer Deckschicht I auf einer ersten Seite der Folie, welche mindestens 80 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, dadurch gekennzeichnet, daß auf der gegenüberliegenden zweite Seite mindestens eine weitere Schicht II angebracht ist, welche 40 bis 100 Gew.-% eines Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymer beider Schichten höchstens 2,5 Gew.-% Ethylen enthält und einen Schmelzpunkt im Bereich von 145 bis 160°C aufweist.
- [003] 2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht I eine Dicke von 0,1 bis 3 µm aufweist.
- [004] 3. Folie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht I der Folie mindestens 95 bis < 100 Gew.-% des Propylen-Ethylen-Copolymer enthält.
- [005] 4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II als weiteres Polyolefin 0 bis 60 Gew.-% eines Propylenhomopolymeren, Propylencopolymeren, Propylenterpolymeren oder Mischungen daraus enthält.
- [006] 5. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II eine Zwischenschicht II ist, auf der als weitere Schicht eine zweite Deckschicht aufgebracht ist.
- [007] 6. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht II > 80 bis 100 Gew.-% des Propylen-Ethylen-Copolymeren enthält und eine Dicke von 0,6 bis 6µm aufweist und um mindestens 0,5 bis 3µm dicker als die Deckschicht I ist.
- [008] 7. Folie nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht II 40 bis 80 Gew.-% des Copolymeren enthält und eine Dicke von 1,1 bis 11 µm aufweist und mindestens 1 bis 6µm dicker ist als die Deckschicht I.
- [009] 8. Folie nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht II Gleitmittel, Pigmente und/oder Antistatika enthält.
- [010] 9. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II eine Deckschicht II ist, welche >80 bis 100 Gew.-% des Copolymeren enthält und eine Dicke von 0,3 bis 4,0µm aufweist und 0,2 bis 1,0 µm dicker als die Deckschicht I ist.
- [011] 10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht II eine Deckschicht ist, welche 40 bis 80 Gew.-% des Copolymeren

- enthält und eine Dicke von 1,1 bis 5,0 μm aufweist und um mindestens 1 bis 2 μm dicker als die Deckschicht I ist.
- [01 2] 11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylen-Ethylen-Copolymeren einen Ethylengehalt von 0,3 bis < 2,0 Gew.-% und einen Schmelzpunkt im Bereich von 148 bis 155°C und eine Schmelzenthalpie von 80 bis 110 J/g aufweist.
- [01 3] 12. Folie nacheinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der Deckschicht I und der Basisschicht eine erste Zwischenschicht aus Propylenhomopolymer angebracht ist.
- [01 4] 13. Folie nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Zwischenschicht TiO_2 und/oder Antistatika enthält.
- [01 5] 14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht transparent ist.
- [01 6] 15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht vakuolenhaltig ist und eine Dichte im Bereich von 0,35 bis 0,8 g/cm^3 aufweist.
- [01 7] 16. Folie nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht 70 bis 95 Gew.-% Propylenhomopolymer und 5 bis 30 Gew.-% vakuoleninitierende Füllstoffe enthält.
- [01 8] 17. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht TiO_2 enthält ist.
- [01 9] 18. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht I mit einer nicht vollflächigen Bedruckung versehen wird.
- [02 0] 19. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht I metallisiert ist.
- [02 1] 20. Etikett umfassend eine Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht I die Außenseite des Etiketts bildet.
- [02 2] 21. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für die In-Mould Etikettierung beim Spritzgießen von Behältern aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß die der ersten Deckschicht gegenüberliegende Seite der Folie beim Etikettieren dem Behältnis zugewandt ist und die erste Deckschicht die Außenseite des Etiketts bildet.
- [02 3] 22. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für Rundmetiketten, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Oberfläche der zweiten Seite in einem Teilbereich einen Schmelzkleber aufgebracht ist.
- [02 4] 23. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für Selbstklebetiketten, dadurch gekennzeichnet, daß teil- oder vollflächig auf der

Oberfläche der zweiten Seite einen Kleber aufgebracht ist..

[025] 24. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für Spot Patch Etiketten, dadurch gekennzeichnet, daß vollflächig auf der Oberfläche der zweiten Seite ein Kleber aufgebracht ist..

[026] 25. Verwendung einer Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 19 für die Blow-Mould Etikettierung beim Blasformen von Behältern aus thermoplastischem Kunststoff, vorzugsweise Polyethylen oder Polypropylen, dadurch gekennzeichnet, daß die der ersten Deckschicht gegenüberliegende Seite der Folie beim Etikettieren dem Behältnis zugewandt ist und die erste Deckschicht die Außenseite des Etiketts bildet.

[Fig. 001]

