



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101754855 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200880025161. 9

(22) 申请日 2008. 06. 28

(30) 优先权数据

102007033371. 6 2007. 07. 18 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 01. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/005302 2008. 06. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02009/010178 DE 2009. 01. 22

(73) 专利权人 特里奥凡德国有限公司及两合公
司

地址 德国诺因基兴

(72) 发明人 M·罗特 K-H·克赫姆 W·图斯
A·米勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

B32B 27/32(2006. 01)

B29C 51/16(2006. 01)

G09F 3/04(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2006/040057 A, 2006. 04. 20, 说明书第
11 页第 1 行至第 12 页第 28 行, 实施例 1.

审查员 杨云

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

用于深拉工艺的标志薄膜

(57) 摘要

本发明涉及多层的、不透明的、双轴取向的聚
烯烃薄膜作为在深拉中的模内标签的用途, 所述
薄膜由含空泡的基层和至少一个内覆盖层组成,
所述内覆盖层含有至少 30 ~ 95 重量%的共聚物
和 / 或三元共聚物 I 以及 5 ~ 70 重量%的不相
容的聚乙烯, 所述共聚物和 / 或三元共聚物具有
70 ~ 105℃的密封起始温度 I, 其中以重量%表示
的数据分别基于所述内覆盖层的重量, 所述内覆
盖层具有 80 ~ 110℃的密封起始温度 II。

1. 多层不透明双轴取向的聚烯烃薄膜用作深拉中的模内标签的用途,所述薄膜由含空泡的基层和至少一个内覆盖层组成,所述内覆盖层含有至少 30 ~ 95 重量%的共聚物 I 以及 5 ~ 70 重量%的不相容的聚乙烯,所述共聚物具有 70 ~ 105℃的密封起始温度 I,其中以重量%表示的数据在每种情况下均基于所述内覆盖层的重量计,其特征在于,所述内覆盖层具有 80 ~ 110℃的密封起始温度 II,其中所述密封起始温度 I 和 II 分别在薄膜上测量,其中将两个切下的薄膜带与待测试的覆盖层一起彼此重叠放置,并在不同的温度下在 10N/cm² 的密封压力下以及 0.5s 的密封持续时间内进行密封,从经密封的试样上切下宽度为 15mm 的测试带,并在 200mm/ 分钟的引出速率下测定将测试带分开所需的力,直到达到至少 1.0N/15mm 的密封接缝强度时的温度。

2. 如权利要求 1 所述的用途,其特征在于,所述内覆盖层含有 45 ~ 80 重量%的所述共聚物,以及 20 ~ 55 重量%的聚乙烯。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述共聚物是丙烯共聚物。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述聚乙烯是 HDPE 或 MDPE。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述共聚物是丙烯 - 丁烯共聚物,并且所述聚乙烯是 MDPE。

6. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述共聚物具有 105 ~ 140℃的熔点。

7. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述内覆盖层具有 2 ~ 10 μm 的厚度。

8. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述薄膜的密度为 0.2 ~ 0.80g/cm³。

9. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,在所述基层和内覆盖层之间是由丙烯聚合物构成的中间层。

10. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,在与所述内覆盖层相对的一侧施加第二个可印刷的覆盖层。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的用途,其特征在于,所述内覆盖层的表面粗糙度 Rz 为 2.0 ~ 6 μm,截取值为 0.25mm。

12. 通过深拉制备贴有标签的容器的方法,其中将权利要求 1 所述的标签置入模具中,并通过加热元件将可深拉的厚膜加热至所述聚合物可热塑成型的温度,随后通过成型工具或以气动方式,将所述厚膜拉到模具中,使得所述薄膜与模具相匹配,并成型为容器,同时施加置入的标签。

用于深拉工艺的标签薄膜

[0001] 本发明涉及将双轴取向的聚丙烯薄膜用作深拉中的模内标签的用途。

[0002] 标签薄膜涵盖了广泛的、并且技术上复杂的领域。在不同的贴标签技术之间存在差异,所述技术在加工条件方面根本不同,并且不可避免地对标签材料提出不同的技术要求。所有贴标签工艺都具有如下共同点:作为结果,必须获得视觉上令人愉悦的贴有标签的容器,其中必须保证在贴有标签的容器上的良好粘附性。

[0003] 在贴标签工艺中,采用了非常不同的技术来施加标签。在自粘性标签、绕贴标签、收缩标签、模内标签、贴片标签等之间,存在区别。将由热塑性塑料制备的薄膜用作标签在所有这些不同的贴标签工艺中都是可能的。

[0004] 在模内贴标签工艺中,在不同的技术之间也存在区别,在所述技术中采用了不同的工艺条件。所有的模内贴标签的工艺都具有如下共同点:所述标签参与了所述容器的实际成型工艺,并且在该工艺过程中被施加。但是,此处采用了非常不同的成型工艺,例如注塑工艺、吹塑工艺、深拉工艺。

[0005] 在注塑工艺中,标签被置入到注射模具中,并被熔融的塑料从后面注射。通过高温和压力的方式,所述标签与注塑部件结合,并成为注塑件的整体、不可分离的组成部分。按照这种方法制备例如冰激凌桶或者人造黄油桶的桶和盖。

[0006] 此处,单个标签取自一摞或者从一个卷筒上切下,并被置入注塑模具中。在此,所述模具如此设计,使得熔体流被注射到所述标签的后面,并且薄膜的正面紧贴在所述注射模具的壁上。在注射时,热的熔体与标签结合。在注射之后,所述工具开启,带有标签的注塑件被弹出并冷却。结果是,所述标签必须无褶皱且视觉上无缺陷地粘附在所述容器上。

[0007] 在注射时,注射压力处于 300 ~ 600 巴的范围之内。所采用的塑料具有约 40g/10 分钟的熔体流动指数。注射温度取决于所用的塑料。在某些情况下,所述模具被额外地冷却以避免所述注塑件与所述模粘合在一起。

[0008] 在容器或中空制品的吹塑成型时,也可以直接模内贴标签。在这种方法中,通过环状口模垂直向下地将熔融的管挤出。垂直分开式成型工具合拢并围住所述管,所述工具随后在底部末端挤压关闭。在顶部末端,插入一个吹塑芯棒,通过该芯棒,成型件的开口得以形成。通过吹塑芯棒向热的熔融管输送空气,使得其膨胀并紧贴到所述成型工具的内壁上。在该工艺中,所述标签必须与所述熔融管的粘性塑料结合。随后打开模具,在成型的开口处的超出部分被切掉。成型的并且贴有标签的容器被弹出并冷却。

[0009] 在该吹塑成型工艺中,在所述熔融管的充气时的压力为约 4 ~ 15 巴,并且温度明显低于注塑时的温度。所述塑料材料具有比注塑情况下低的 MFI,以形成形状稳定的熔融管,因而与用于注塑的低粘度材料相比,在冷却过程中的行为不同。

[0010] 在深拉时,未取向的厚塑料板(大多为浇铸 PP 或 PS(聚苯乙烯)),厚度为约 200 ~ 750 μm 被加热,并通过真空或者冲压工具拉到或压到相应的成型工具中。此处同样,将单个的标签置入到模具中,并在成型过程中与实际的容器结合。由于采用明显更低的温度,使得所述标签在容器上的粘附性可能是关键因素。即使是在这些低的加工温度下,也必须确保良好的粘附性。该工艺的加工速率比在注塑的情况下低。

[0011] 原则上,在深拉时还可以将由热塑性材料构成的薄膜用于在成型时为容器贴标签。为此,所述薄膜必须具有选定的性能特征,以确保在深拉过程中,所述标签薄膜与经深拉的成型体平坦且无气泡地彼此贴合,并相互结合。

[0012] 经常地,标签在容器上的粘附性是有缺陷的,因为在深拉情况下,采用比在注塑工艺或吹塑工艺中更低的温度和压力。此外,与在吹塑情况下类似,在标签与容器之间会夹杂空气,这既损害了贴标签的容器的视觉外观又损坏了粘附性。因此,用于深拉应用的标签配备有特殊的粘附层,其确保了在所述容器上的良好粘附性。

[0013] 这种薄膜已描述在,例如 W002/45956 中。与各种材料相比,这种薄膜的覆盖层具有改进的粘附性能。这种覆盖层作为主要组分含有由烯烃和不饱和羧酸或其酯构成的共聚物或三元共聚物。其描述道,由于改进的粘附性,这种薄膜也可被用作在深拉情况下的标签。

[0014] W02006/040057 描述了将具有微孔层的双轴取向的薄膜作为在深情况下的标签的用途。所述微孔层含有丙烯聚合物和至少一种 β -成核剂。微孔性由所述薄膜被拉伸时的 β -晶型聚丙烯的转换产生。所述薄膜的多孔结构避免了夹杂空气。令人惊讶的是,所述薄膜的粘附性很好。因此,所述多孔薄膜可有利地用于深拉。

[0015] W0 98/32598 描述了一种模内标签,其具有至少两个层,一个可密封的覆盖层和一个基层。密封层被施加在所述基层的表面,并且含有聚烯烃,所述聚烯烃具有低于 110°C 的熔融温度。25%或更少的这种聚烯烃应当在低于 50°C 的温度下熔融。没有明确提及的是,这种薄膜也可用于深拉工艺中。所述覆盖层可选自大量不同的聚合物。

[0016] EP 0889831 描述了一种模内标签,其包括至少两个层。第一层是热密封层,其应该在 57 ~ 100°C 的温度下是可活化的。第二层包含空泡和非球状的空泡产生性粒子。所述薄膜应该具有低于 $1.25 \times 10^{-4} \text{ kcal/sec cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ 的热导率。作为用于模内工艺的实例,仅仅提及了吹塑成型。无法从该文献中明确得出在子深拉方面的应用。该文献没有解释活化温度指的是什么。

[0017] US 6,764,760 描述了由多层薄膜构成的模内标签,其具有一个基层,一个中间层和一个可密封的覆盖层。作为模内工艺的一个例子,提及了吹塑、注塑和深拉。可密封的层应当被压印,以避免气泡的产生。密封层由具有 50 ~ 130°C 的熔点的聚乙烯所组成。任选地,在所述可密封的覆盖层中还可含有改性的聚合物,如 EVA 或丙烯酸酯改性的聚合物。

[0018] 在现有技术中,描述了通常可被用作模内标签的各种各样薄膜。在公开的教导中,在各种成型工艺之间经常不加以区分,因此其教导模内标签可互换地并等效地用于各种工艺中。在本发明的范围之内发现,完全不是这种情况。例如,存在这样的薄膜,其在注塑中表现得非常好,但是由于过多的气泡以及差的粘附性,不能被用于吹塑。用于吹塑的薄膜,在深拉工艺中表现出过低的粘附性。原则上,每种成型工艺都要求特定的薄膜,所述薄膜的性能应当加以优化,以适应每种应用的确切条件。

[0019] 本领域技术人员通常以这样的看法为出发点:就气泡形成和粘附性而言,按照注塑、吹塑、深拉工艺的秩序的应用变得越来越关键,因为在以这种顺序使容器成型的情况下条件变得更加“温和”了。在深拉时采用了最低的温度和最低的压力,使得在深拉应用中,在标签粘附性和无气泡方面的要求无法再由通常的模内标签所满足。因此,迄今为止在实践中,在深拉时在模内贴标签未得以实施。在实践中,经深拉的容器或者被直接印刷,或者

配备以绕贴标签。

[0020] 在技术上满足所述要求的少数已知的解决方案,包括复杂的薄膜制备措施,因此实在过于昂贵,以至于不能取代直接印刷或绕贴标签。WO 02/45956 的丙烯酸酯改性的聚合物具有如此强的粘附性和胶粘性,以至于在制备过程中所述薄膜粘到辊筒上的倾向过于强,并且由于在卷上的粘连过于严重经常完全无法使用。此外,所述薄膜,如果能成功地加工成标签擦,就不能良好地从标签擦取下。通过共混物或者添加剂如此降低粘附力,使得所述薄膜在制备、加工和应用过程中能够处理和从标签擦取下的尝试,如此损害了粘附力,使得所述薄膜不再适用于深拉应用,因为对于所述容器的粘附性过低。

[0021] WO2006/040057 的多孔薄膜仅仅能以极低的生产速率制备,因为 β -晶体只能通过挤出熔体的缓慢冷却以足够的量产生。US 6,764,760 的薄膜只能用于具有所建议的压印的深拉应用中,所述压印作为一个附加的步骤也使得所述薄膜更为昂贵。

[0022] 因而,为深拉工艺所专门研发的已知的解决方案,是基于所述薄膜表面极高的胶粘性或者基于极高的表面粗糙度,或者基于特定的表面结构。此外,存在如下需求:提供一种薄膜,所述薄膜能适于深拉时的模内贴标签,并且能满足粘附性、可从标签擦取下性和无气泡方面的要求,并且能采用常规的成本合算的薄膜制备过程生产。

[0023] 该目的是通过采用多层的、不透明的、双轴取向的聚烯烃薄膜实现的,所述薄膜由一个含空泡的基层和至少一个内覆盖层构成,其中该内覆盖层含有至少 30 ~ 95 重量%的共聚物和 / 或三元共聚物 I 以及 5 ~ 70 重量%的不相容的聚乙烯,所述共聚物和 / 或三元共聚物具有 70 ~ 105°C 的密封起始温度 I,其中以重量%表示的数据在每种情况下基于所述内覆盖层的重量,并且其中所述内覆盖层具有 80 ~ 110°C 的密封起始温度 II。从属权利要求给出了本发明的优选的具体实施方案。

[0024] 密封起始温度 I 是指,在具有聚丙烯基层和约 1.5 μm 的覆盖层 I 的参照薄膜上所测得的密封起始温度,其中该覆盖层仅仅由待测定的共聚物或三元共聚物、或者待测定的混合物所组成,并且没有在表面上经过表面处理。在该测试中,覆盖层 I 针对覆盖层 I 被密封。任选地,可在相对的一侧施加第二覆盖层,因为其不影响密封初始温度 I。

[0025] 密封起始温度 II 是指,为在待使用的标签薄膜上的内覆盖层所测得的密封起始温度。在该测试中,内覆盖层针对内覆盖层被密封。

[0026] 在本发明的范围之内发现:在用作深拉工艺中的模内标签时,如果所述内覆盖层含有具有低密封起始温度 I 的所述共聚物和 / 或三元共聚物,并且将所述共聚物用聚乙烯如此掺混,使得所述内覆盖层的密封起始温度 II 处于 80 ~ 110°C,优选 90 ~ 105°C 的范围之内,所述薄膜能满足上述所有要求。令人惊讶地,必须严格遵守对内覆盖层的密封起始温度 II 的限制,以确保良好的粘附性和无气泡性。如果所述内覆盖层的密封起始温度 II 高于 110°C,标签的粘附性会急剧恶化,因此具有约 115°C 的密封起始温度 II 的薄膜实际上完全无法用于该用途。如果密封起始温度 II 太低,即低于 80°C,在加工所述薄膜时会出现问题,如原则上从具有胶粘性覆盖层的薄膜认识到的那些,并且在从标签擦取下时所述薄膜无法再可靠地分开。具有 80 ~ 110°C 的密封起始温度 II 的薄膜对深拉工艺的良好适用性与如下事实关联时是特别令人惊讶的:同样的薄膜在作为吹塑中的标签时,表现出相当差的粘附性,并产生气泡。

[0027] 将共聚物和 / 或三元共聚物 I 与不相容的聚乙烯混合,能以本来就已知的方式产

生表面粗糙度,这使得可加工性和可从标签擦取下的能力成为可能。但是,非常令人成问题的是,由所述不相容性所获得的微粗糙度是否足够确保在相对低的密封起始温度 II 下所述薄膜的可加工性和所述标签能从标签擦取下。可以预期的是,由于非常低的密封起始温度 II,尽管存在表面粗糙度,在加工过程中,由于粘附、粘连等,所述覆盖层会产生问题,并且无法可靠地从标签擦取下。但是,令人惊讶的是,这些问题并未出现。

[0028] 对 80 ~ 110°C 的必要的密封起始温度 II 进行的调整,可采用其他措施得到辅助,例如通过工艺措施或者加入其他添加剂,以及通过所述覆盖层的厚度影响所述密封起始温度。因此,所述薄膜在深拉工艺中的令人惊讶地优异的适用性,不是仅仅基于使用了所述低密封性聚合物。实际上,本发明是基于如下认识:要如此使用所述低密封性聚合物,使得所述薄膜的密封起始温度 II 处于 80 ~ 110°C 的范围内,以确保作为模内深拉标签的良好适用性。

[0029] 原则上,无法理解为什么具有这种密封起始温度的薄膜作为吹塑成型标签具有差的粘附性和气泡,却可以有利地用于深拉工艺。因此,总的来说非常令人惊讶的是,如果这种薄膜的内覆盖层由所述聚合物构成并且所述密封起始温度为 80 ~ 110°C 的话,在热成型工艺中作为标签的根据本发明的用途中,这种薄膜在所述标签和容器之间具有非常好的粘附性,使得没有气泡出现,使得所述薄膜能非常好地从标签擦取下,在制备过程中没有表现出任何粘附到辊筒上的倾向,在操作过程中低地倾向于粘连,因此完全满足复杂要求特征。

[0030] 在本发明的含义之内,所述内覆盖层是在贴标签的过程中朝向所述容器的、并且在贴标签的过程中,在深拉容器和标签之间形成粘附的覆盖层。

[0031] 所述内覆盖层含有作为本发明的必要组分的由丙烯、乙烯和 / 或丁烯单元构成的共聚物和 / 或三元共聚物 I,以及聚乙烯。一般地,所述内覆盖层含有至少 30 ~ 95 重量%,优选 45 ~ 80 重量%,尤其是 50 ~ 80 重量%的共聚物和 / 或三元共聚物 I;以及 5 ~ 70 重量%,优选 20 ~ 55 重量%,尤其是 20 ~ 55 重量%的聚乙烯,每种情况下均基于所述内覆盖层的重量计。

[0032] 适当的共聚物或三元共聚物由乙烯、丙烯或丁烯单元构成,其中三元共聚物 I 含有三种不同的单体。由所述各种单体构成的共聚物或三元共聚物 I 可在下文所述的范围内变化。一般地,所述共聚物和 / 或三元共聚物含有大于 50 重量%的丙烯单元,即其是具有作为共聚单体的乙烯和 / 或丁烯单元的丙烯共聚物和 / 或丙烯三元共聚物。共聚物 I 一般含有至少 60 重量%,优选 65 ~ 97 重量%的丙烯;以及最多 40 重量%,优选 3 ~ 35 重量%的乙烯或丁烯作为共聚单体。三元共聚物 I 一般含有 65 ~ 96 重量%,优选 72 ~ 93 重量%的丙烯,和 3 ~ 34 重量%,优选 5 ~ 26 重量%的乙烯,以及 1 ~ 10 重量%,优选 2 ~ 8 重量%的丁烯。

[0033] 任选地,上文所述的共聚物和三元共聚物可彼此混合。此处,共聚物与三元共聚物的比例,可在任意的界限内变化,只要这种混合物表现出 70 ~ 105°C 的必要的密封起始温度 I。然后,这种混合物以上文所述的共聚物和三元共聚物的用量,被用于所述内覆盖层中。

[0034] 对于本发明而言必要的是,用于所述内覆盖层的共聚物和 / 或三元共聚物 I 以及聚乙烯的比例如此从所述范围内选择,使得所述内覆盖层的密封起始温度 II 不超过 110°C。任选地,如此选择其他措施,如表面处理、层厚和添加剂,使得以 80 ~ 110°C 的密封起始温度 II 得以满足。表面处理一般会导致密封起始温度 II 的升高,特别是在电晕处理

的情况下。如果所述覆盖层的厚度在 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 的通常范围内变化,密封起始温度 II 同样通过覆盖层的厚度下降而升高。添加剂通常对密封起始温度 II 具有较小的影响,但是例如抗粘连剂可取决于它们的粒子尺寸产生影响。

[0035] 上文所述的共聚物和三元共聚物 I 必须具有 $70 \sim 110^\circ\text{C}$, 优选 $75 \sim 105^\circ\text{C}$ 的密封起始温度 I, 这样在与聚乙烯混合时, 任选同时采用其他措施, 可以实现低于 110°C 的密封起始温度 II。不可能有在具有高于 105°C 的密封起始温度 I 的共聚物或三元共聚物的情况下如此降低所述密封起始温度的措施, 使得对于内覆盖层获得 $< 110^\circ\text{C}$ 的密封起始温度 II。因此, 最高为 105°C 的所述共聚物和 / 或三元共聚物的密封起始温度 I 对本发明而言是必需的。

[0036] 在本发明的意义中, 所述共聚物和三元共聚物 I 的密封起始温度 I 是指双轴拉伸的薄膜的密封起始温度, 所述薄膜由聚丙烯基层与 $1.5 \mu\text{m}$ 的厚的覆盖层构成, 所述覆盖层由 100 重量%的各共聚物或三元共聚物或它们的混合物构成。为了测定该值, 这种薄膜不应进行表面处理, 因为这会影响密封起始温度 I 的值。此外, 所述覆盖层应当不含常规的添加剂, 如抗粘连剂或润滑剂, 所述添加剂可能影响密封起始温度 I。所述测定应当采用具有最小厚度的覆盖层进行, 在该厚度下所述值与通常的厚度变化无关, 一般为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。在这种参照薄膜上, 密封起始温度 I 本身如在在测试方法中详细描述的那样进行测定。

[0037] 所述共聚物和 / 或三元共聚物的熔体流动指数通常为 $0.1 \sim 20\text{g}/10$ 分钟 (190°C , 21.6N), 优选为 $0.1 \sim 15\text{g}/10$ 分钟。熔点通常可为 $70 \sim 140^\circ\text{C}$ 。在一个优选的具体实施方案中, 采用了熔点至少为 105°C , 最高为 140°C , 优选为 $110 \sim 135^\circ\text{C}$ 的共聚物和 / 或三元共聚物。这些具体实施方案的特征在于, 在所述薄膜的制备和使用过程中特别好的加工性。已经发现, 相对高的熔点, 例如 $110 \sim 135^\circ\text{C}$, 会与所述共聚物或三元共聚物的 $75 \sim 105^\circ\text{C}$ 的低密封起始温度 I 一起, 将所述薄膜的胶粘性和粘连倾向降低至如下程度: 所述薄膜不会与辊筒粘在一起, 并且能良好地由标签擦取下, 但同时又在深拉时具有优异的粘附性和无气泡性。

[0038] 对于本发明的而言必要的所述内覆盖层的第二组分是与上文所述的共聚物和 / 或三元共聚物 I 不相容的聚乙烯。在这种上下文中, 不相容是指通过将共聚物和 / 或三元共聚物与所述聚乙烯混合而形成表面粗糙度。所述表面粗糙度 R_z 一般处于 $2.0 \sim 6 \mu\text{m}$ 的范围之内, 优选 $3 \sim 5 \mu\text{m}$, 截取值为 0.25mm 。适当的聚乙烯为, 例如 HDPE 或 MDPE。HDPE 通常具有下文所述的性能, 例如大于 $0.1 \sim 50\text{g}/10$ 分钟, 优选 $0.6 \sim 20\text{g}/10$ 分钟的 MFI ($50\text{N}/190^\circ\text{C}$), 按照 DIN 53735 测定, 以及处于 $100 \sim 450\text{cm}^3/\text{g}$ 范围之内, 优选 $120 \sim 280\text{cm}^3/\text{g}$ 的粘度值, 按照 DIN 53728 第 4 部分或者 ISO 1191 测定。结晶度通常为 $35 \sim 80\%$, 优选为 $50 \sim 80\%$ 。密度, 按照 DIN 53479 方法 A 或者 ISO 1183, 在 23°C 测定, 为 $> 0.94 \sim 0.96\text{g}/\text{cm}^3$ 。熔点, 采用 DSC (熔融曲线的最大值, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$) 测定, 为 $120 \sim 140^\circ\text{C}$ 。适当的 MDPE 一般具有大于 $0.1 \sim 50\text{g}/10$ 分钟, 优选为 $0.6 \sim 20\text{g}/10$ 分钟的 MFI ($50\text{N}/190^\circ\text{C}$), 按照 DIN 53735 测定。密度, 按照 DIN 53479 方法 A 或者 ISO 1183, 在 23°C 测定, 处于 $> 0.925 \sim 0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。熔点, 采用 DSC (熔融曲线的最大值, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{分钟}$) 测定, 为 $115 \sim 130^\circ\text{C}$ 。

[0039] 任选地, 所述内覆盖层可以少量含有其他烯烃聚合物, 只要不由此不妨碍功能, 特别对于本发明必要的 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 的密封起始温度。此处, 例如考虑丙烯共聚物或三元共聚

物,所述共聚物具有大于 105℃的密封起始温度,并且例如以添加剂批料的方式加入到所述内覆盖层中。

[0040] 对于所述内覆盖层而言,优选采用混合有 MDPE 或 HDPE 的丙烯-丁烯共聚物。优选地,所述共聚物中丁烯的含量为 5~20 重量%,并且熔点为 110~135℃。特别有利地,使所述内覆盖层的表面经受电晕处理。

[0041] 所述内覆盖层的层厚一般为 2~10 μm,优选为 2.5~8 μm,尤其是 3~6 μm。有利地,至少为 2.5 μm 的增大的覆盖层厚度有益于获得改善的粘附性。

[0042] 所述内覆盖层还可分别以有效量含有常规添加剂,如中和剂、稳定剂、抗静电剂、抗粘连剂和/或润滑剂。下文每个以重量%表示的限定均基于所述内覆盖层的重量计。这类添加剂的种类和用量都应如此加以选择,使得密封起始温度 II 不会升高至超过 110℃。

[0043] 适当的抗粘连剂是无机添加剂,如二氧化硅、碳酸钙、硅酸镁、硅酸铝、磷酸钙等;和/或不相容的有机聚合物,如聚酰胺、聚酯、聚碳酸酯等;或者交联的聚合物,如交联的聚甲基丙烯酸甲酯或交联的硅油。二氧化硅和碳酸钙是优选的。平均粒子尺寸为 1~6 μm,特别地为 2~5 μm。抗粘连剂的有效量为 0.1~5 重量%,优选为 0.5~3 重量%,尤其是 0.8~2 重量%。

[0044] 润滑剂为高级脂肪酸酰胺,高级脂肪酸酯和金属皂,以及聚二甲基硅氧烷。润滑剂的有效量为 0.01~3 重量%,优选为 0.02~1 重量%,基于所述内覆盖层计。特别适当的是加入 0.01~0.3 重量%的脂肪酸酰胺,如芥酸酰胺,或者 0.02~0.5 重量%的聚二甲基硅氧烷,特别是具有 5,000~1,000,000 mm²/s 粘度的聚二甲基硅氧烷。

[0045] 上文所述的内覆盖层可被直接施加到不透明的基层上,或者所述薄膜还具有中间层,所述中间层位于不透明的基层和对本发明而言所必需的内覆盖层之间。在本发明的意义中,“不透明的薄膜”是指非透明性的薄膜,其光透射率 (ASTM-D 1003-77) 最高为 70%,优选最高为 50%。

[0046] 所述薄膜的基层含有至少 70 重量%,优选 75~99 重量%,尤其是 80~98 重量% (每种情况下均基于所述基层的重量计) 的聚烯烃或丙烯聚合物,优选丙烯均聚物;以及能产生空泡的填料材料。

[0047] 所述丙烯聚合物通常具有至少 90 重量%,优选 94~100 重量%,尤其是 98~<100 重量%的丙烯。最高为 10 重量%,或者 0~6 重量%,或者 0~2 重量%的所述相应的共聚单体的含量,如果存在的话,通常由乙烯组成。以重量%表示的数据在每种情况下均基于所述丙烯聚合物计。

[0048] 优选的是具有 140~170℃,优选 150~165℃的熔点,以及 1.0~10g/10 分钟,优选 1.5~6.5g/10 分钟的熔体流动指数 (按照 DIN 53735,在 21.6N 的载荷以及 230℃下测定) 的全同立构丙烯均聚物。所述聚合物的正庚烷可溶部分通常为 0.5~10 重量%,优选为 2~5 重量%,基于初始聚合物计。所述丙烯聚合物的分子量分布可变化。重均 Mw 与数均 Mn 的比例通常为 1~15,优选为 2~10,尤其特别为 2~6。所述基层的丙烯均聚物的这种窄的分子量分布通过,例如其过氧化降解或通过采用适当的茂金属催化剂制备聚丙烯而实现。

[0049] 所述不透明的基层以最高 30 重量%,优选 1~15 重量%,尤其是 2~10 重量%的量含有能产生空泡的填料,基于基层的重量计。除了所述能产生空泡的填料外,所述基层

可含有颜料,例如以 0.5 ~ 10 重量%,优选 1 ~ 8 重量%,尤其是 1 ~ 5 重量%的量。所述数据基于所述基层的重量计。

[0050] 在本发明的意义中,颜料是不相容的粒子,其在所述薄膜拉伸时基本上不会导致空泡的形成。所述颜料的着色作用是由所述粒子自身造成的。“颜料”通常具有 0.01 ~ 最大值 1 μm ,优选 0.01 ~ 0.7 μm ,尤其是 0.01 ~ 0.4 μm 的平均粒径。颜料既包括所谓的“白色颜料”,其将所述薄膜染成白色;又包括“彩色颜料”,其赋予所述薄膜彩色或者黑色。通常的颜料是如下物质,例如氧化铝、硫酸铝、硫酸钡、碳酸钙、碳酸镁、硅酸盐如硅酸铝(高岭土)和硅酸镁(滑石粉)、二氧化硅和二氧化钛,其中白色颜料如碳酸钙、二氧化硅、二氧化钛和硫酸钡是优选采用的。

[0051] 二氧化钛粒子通常由至少 95 重量%的金红石型构成,并且优选与由无机氧化物和/或由具有极性和非极性基团的有机化合物的涂层一起使用。 TiO_2 的这类涂层可由现有技术获知。

[0052] 在本发明的意义中,“能产生空泡的填料”是固体粒子,其与聚合物基体不相容,并且当所述薄膜拉伸时导致形成空泡状空腔,其中空泡的尺寸、种类和数量取决于所述固体粒子的尺寸和数量,以及拉伸条件,如拉伸比和拉伸温度。所述空泡降低了密度,并且赋予所述薄膜以真珠状的、不透明的外观,所述外观通过在“空泡/聚合物基体”界面上的光散射而产生。在所述固体粒子本身上的光散射,通常对所述薄膜的不透明性的贡献相对少。通常地,所述能产生空泡的填料具有 1 μm 的最小尺寸,以产生有效(即产生不透明效果)量的空泡。所述粒子的平均粒径一般为 1 ~ 6 μm ,优选 1.5 ~ 5 μm 。只要存在不相容性,所述粒子的化学特性起次要作用。

[0053] 通常的能产生空泡的填料材料为与聚丙烯不相容的无机和/或有机材料,如氧化铝、硫酸铝、硫酸钡、碳酸钙、碳酸镁、硅酸盐如硅酸铝(高岭土)和硅酸镁(滑石粉)以及二氧化硅,其中碳酸钙和二氧化硅是优选采用的。作为有机填料材料使用与所述基层的聚合物不相容的通常所用的聚合物,特别是那些,如 HDPE、环状烯烃如降冰片烯或四环十二烯与乙烯或丙烯的共聚物、聚酯、聚苯乙烯、聚酰胺、卤化的有机聚合物,其中聚酯,例如聚对苯二甲酸丁二醇酯是优选的。在本发明的意义中,“不相容的材料或不相容的聚合物”是指,所述材料或聚合物在所述薄膜中,作为独立的粒子或独立的相存在。

[0054] 所述薄膜的密度可在 0.4 ~ 0.8 g/cm^3 的范围内变化,视所述基层的组成而定。在此,空泡有助于密度的降低,而颜料,例如 TiO_2 ,由于其较高的比重,使所述薄膜的密度增大。优选地,所述薄膜的密度为 0.5 ~ 0.75 g/cm^3 。

[0055] 此外,所述基层可分别以有效量含有常规填料,如中和剂、稳定剂、抗静电剂和/或润滑剂。下文中以重量%的数据每种情况下均基于所述基层的重量计。

[0056] 优选的抗静电剂是甘油单硬脂酸酯、碱性烷基磺酸酯、聚醚改性的,即乙氧基化的和/或丙氧基化的聚二有机基硅氧烷(聚二烷基硅氧烷、聚烷基苯基硅氧烷等)和/或基本上直链且饱和的脂肪族叔胺,所述叔胺具有 10 ~ 20 个碳原子的脂肪族基团,其被 ω -羟基-(C_1 - C_4) 烷基取代,其中具有 10 ~ 20 个碳原子,优选 12 ~ 18 个碳原子的 N,N-二(2-羟乙基)-烷基胺是特别适合的。抗静电剂的有效量在 0.05 ~ 0.5 重量%的范围内。

[0057] 润滑剂为高级脂肪酸酰胺,高级脂肪酸酯、蜡和金属皂,以及聚二甲基硅氧烷。润滑剂的有效量为 0.01 ~ 3 重量%,优选为 0.02 ~ 1 重量%。特别适合的是,在所述基层中加

入 0.01 ~ 0.25 重量%的高级脂肪酸酰胺。特别适合的脂肪酸酰胺是芥酸酰胺和硬脂酰胺。优选的是加入 0.02 ~ 2.0 重量%的聚二甲基硅氧烷,特别是具有 $5,000 \sim 1,000,000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 的粘度的聚二甲基硅氧烷。

[0058] 作为稳定剂,可采用用于乙烯-、丙烯-和其他烯烃聚合物的常规其稳定化作用的化合物。加入的量为 0.05 ~ 2 重量%。特别合适的是酚类和亚磷酸酯类稳定剂,如 2,6-二甲基苯基亚磷酸酯。具有大于 500g/mol 的摩尔质量的酚类稳定剂是优选的,特别是季戊四醇-四-(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯或 1,3,5-三甲基-2,4,6-三-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯。在此,酚类稳定剂单独以 0.1 ~ 0.6 重量%,特别是 0.1 ~ 0.3 重量%的量使用,酚类和亚磷酸酯类稳定剂以 1 : 4 ~ 2 : 1 的比例、并且以 0.1 ~ 0.4 重量%,特别是 0.1 ~ 0.25 重量%的总量使用。

[0059] 中和剂优选为二氢滑块石 (Dihydrotalcit)、硬脂酸钙和 / 或碳酸钙,其平均粒子尺寸最高为 $0.7 \mu\text{m}$,绝对粒子尺寸小于 $10 \mu\text{m}$,比表面积为至少 $40 \text{ m}^2/\text{g}$ 。一般地,加入量为 0.02 ~ 0.1 重量%。

[0060] 本发明的聚烯烃薄膜优选在相对所述内覆盖层的一侧具有第二个外覆盖层,所述外覆盖层表现出对于通常的印刷油墨、胶粘剂、以及涂料和 / 或漆的良好粘附性。此处,也可任选施加一个中间层(外中间层)。为了进一步改善印刷油墨、胶粘剂和涂料的粘附性,优选在所述外覆盖层的表面上进行电晕、等离子体或火焰处理。

[0061] 一般地,所述外覆盖层由具有 2 ~ 10 个碳原子的烯烃制得的聚合物构成。所述外覆盖层通常含有 95 ~ 100 重量%的聚烯烃,优选 $98 \sim < 100$ 重量%的聚烯烃,每种情况下均基于所述一个或多个覆盖层的重量计。

[0062] 所述一个或多个覆盖层的适当的烯烃聚合物的例子为丙烯均聚物,由乙烯、丙烯和 / 或丁烯单元构成的共聚物或三元共聚物 II,或者由所述聚合物组成的混合物。这些共聚物或三元共聚物 II 不含羧酸单体(或它们的酯)。它们是聚烯烃。其中,优选的聚合物为:

[0063] 乙烯含量为 1 ~ 10 重量%,优选为 2.5 ~ 8 重量%的乙烯-丙烯的无规共聚物,或者

[0064] 丁烯含量为 2 ~ 25 重量%,优选为 4 ~ 20 重量%的丙烯-丁烯-1 无规共聚物,或者

[0065] 乙烯含量为 1 ~ 10 重量%,丁烯-1 含量为 2 ~ 20 重量%的乙烯-丙烯-丁烯-1 无规三元共聚物,或者

[0066] 由乙烯-丙烯-丁烯-1 三元共聚物和丙烯-丁烯-1 共聚物组成的混合物或共混物,其中乙烯含量为 0.1 ~ 7 重量%,丙烯含量为 50 ~ 90 重量%,丁烯-1 含量为 10 ~ 40 重量%。以重量%表示的数据每种情况下均基于所述聚合物的重量计。

[0067] 用于所述外覆盖层中的、上文所述的共聚物和三元共聚物 II 通常具有 1.5 ~ 30g/10 分钟,优选 3 ~ 15g/10 分钟的熔体流动指数。熔点在 $120 \sim 145^\circ\text{C}$ 的范围内。上文所述的由共聚物和三元共聚物 II 组成的共混物具有 5 ~ 9g/10 分钟的熔体流动指数,以及 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ 的熔点。所有上文所述的熔体流动指数都是在 230°C 和 21.6N 的负荷 (DIN53735) 下测量的。任选地,所有上文所述的覆盖层聚合物可过氧化降解或者热氧化降解,其中降解系数通常在 1 ~ 15,优选 1 ~ 8 的范围内。

[0068] 任选地,上文所述的添加剂,如抗静电剂、中和剂、润滑剂和 / 或稳定剂,以及任选额外地抗粘连剂,都可以被加入到所述一个 / 多个外覆盖层中。此外,以重量%表示的数据相应地基于所述覆盖层的重量计。

[0069] 适当的抗粘连剂已经与所述内覆盖层相关地做出描述。这些抗粘连剂也适用于所述外覆盖层。对于所述外覆盖层而言,抗粘连剂的优选的用量为 0.1 ~ 2 重量%,优选为 0.1 ~ 0.8 重量%。

[0070] 外覆盖层的厚度通常大于 0.1 μm ,优选在 0.1 ~ 5 μm ,特别是 0.3 ~ 2 μm 的范围内。

[0071] 在一个特别优选的具体实施方案中,所述外覆盖层的表面被电晕处理,等离子体处理或者火焰处理。这种处理改进了用于随后的装饰和印刷的薄膜表面的粘附性能,即其确保了印刷油墨和其他装饰性试剂的润湿性和粘附性。

[0072] 本发明的薄膜至少包括上文所述的基层和内覆盖层,以及优选在相对的表面上施加第二个外覆盖层。优选地,中间层可在一侧或在两侧存在基层与一个 / 多个覆盖层之间。因此,两层、三层、四层和五层的具体实施方案是可能的。

[0073] 中间层可由对于基层或者对于覆盖层所述的烯烃聚合物,优选丙烯聚合物构成。所述中间层可含有对于单个层所述的常规添加剂,如抗静电剂、中和剂、润滑剂和 / 或稳定剂。该中间层的厚度大于 0.5 μm ,优选为 0.6 ~ 6 μm ,特别是 1 ~ 4 μm 。

[0074] 在一个优选的具体实施方案中,被施加在外覆盖层与基层之间的中间层(下文称之为外中间层),对所述不透明标签的外表面的高光泽度有贡献,特别是对未填充的由丙烯均聚物构成的外中间层(即,不含能产生空泡的填料材料,并且不含 TiO_2)。对于其中期望白色或不透明外观(高遮盖力)的标签的具体实施方案而言,所述外中间层含有能产生空泡的填料和 / 或颜料,特别是 TiO_2 ,例如以 2 ~ 8 重量%的量。该外中间层的厚度大于 0.3 μm ,优选在 1.0 ~ 15 μm ,特别地为 1.5 ~ 10 μm 的范围内。

[0075] 本发明的标签薄膜的总厚度可在宽的范围变化,并且取决于设定的用途。其优选为 15 ~ 150 μm ,尤其是 20 ~ 100 μm ,更优选为 25 ~ 90 μm 。在此,所述基层占薄膜总厚度的约 40 ~ 99%。

[0076] 本发明进一步涉及按照本来就已知的共挤出工艺,制备本发明的聚烯烃薄膜的方法。在该方法的范围内,将对应于所述薄膜单个层的熔体同时地且共同通过扁平口模共挤出;为了固化,将如此获得的薄膜在一个或多个辊筒上引出;随后,薄膜被拉伸(取向);对经拉伸的薄膜进行热定型,并且任选地在为处理而设置的表面层上进行等离子体处理、电晕处理或火焰处理。

[0077] 双轴拉伸(取向)是顺序进行的或者同时进行的。顺序拉伸通常是连续进行的,其中连续双轴拉伸是优选的,在连续双轴拉伸中首先进行径向(在加工方向上)拉伸,然后横向(垂直于加工方向)拉伸。所述薄膜的制备的进一步的描述在具有随后顺序拉伸的平膜挤出的例子中进行。

[0078] 首先,如在挤出工艺中通常的那样,将单个层的聚合物或聚合物混合物在挤出机中压缩并液化,其中任选添加的添加剂可已经包含在所述聚合物或聚合物混合物中。然后,将熔体同时通过扁平口模(宽缝口模)挤压,将挤压出来的多层膜在一个或多个引出辊上引出,所述引出辊的温度为 10 ~ 100 $^{\circ}\text{C}$,优选为 10 ~ 50 $^{\circ}\text{C}$,在该引出辊上所述多层膜冷却

并固化。

[0079] 然后,如此获得的薄膜沿挤出方向纵向和横向拉伸,这导致分子链的取向。纵向拉伸优选在 70 ~ 130℃,优选 80 ~ 110℃ 的温度下,有利地通过以对应于目标拉伸比的不同速率运转的两个辊进行;横向拉伸优选在 120 ~ 180℃ 的温度下,通过适当的夹框(Kluppenrahmen)进行。纵向拉伸比在 3 ~ 8,优选 4 ~ 6 的范围内。横向拉伸比在 5 ~ 10,优选 7 ~ 9 的范围内。

[0080] 紧随所述薄膜拉伸之后进行热定型(热处理),其中将所述薄膜在 100 ~ 160℃ 的温度下保持约 0.1 ~ 10s。随后,将所述薄膜以通常的方式,用卷绕设备卷绕。

[0081] 优选地,在双轴拉伸之后,将所述的薄膜的一个或两个表面,按照公知的方法中的一种进行等离子体处理、电晕处理或火焰处理。所述处理的强度通常为 35 ~ 50mN/m,优选 37 ~ 45mN/m。

[0082] 在电晕处理过程中,有利地以如下方式进行:引导所述薄膜通过两个起到电极作用的导体元件之间,其中在所述电极之间施加如此高电压,大多是交变电压(约 5 ~ 20kV, 5 ~ 30kHz),使得在所述电极之间可发生高压放电或者电晕放电。通过高压放电或者电晕放电,薄膜表面之上的空气被离子化并与薄膜表面的分子发生反应,使得在基本上非极性的聚合物基体中产生极性嵌入体(polare Einlagerung)。

[0083] 所述表面处理,例如电晕处理,既可在所述标签薄膜的制备过程中立即进行,也可在稍后的时间,例如在贴标签过程之前短时间内进行。

[0084] 根据本发明,所述标签薄膜在用于为由塑料材料制成的容器贴标签的深拉工艺中使用,其中在薄膜制备之后在一个独立的工序中,不必在内表面上施加胶粘剂、或粘附促进剂、涂料或者类似的助剂。此外,无需对内表面进行压印。

[0085] 待贴标签的、由热塑性聚合物制成的容器,是通过深拉由板材(所谓的片材)成型的。视对所述容器的要求而定,作为用于所述容器的热塑性聚合物使用例如聚丙烯(PP)或高密度或低密度聚乙烯(HD-PE 或 LD-PE 或 LLD-PE),在个别情况下也使用这些聚合物的混合物。对所述容器的形状没有限制,只要所述容器能通过热成型工艺制备。特别地,杯状和碗状容器也落入该范围之内。

[0086] 为了用本发明的标签薄膜给容器贴标签,在成型所述容器之前,将所述标签切下并摺成一摺。将单个标签从标签摺取下,并以如此置入到模具中,使得所述标签的通常被印刷的外侧与所述模具接触,并稍后形成所述容器的可见侧。所述标签的内表面朝向所述容器。在所述容器的成型过程中,即在深拉时,所述标签的内表面在压力和温度的作用下与所述容器结合。

[0087] 在适当的深拉工艺中,由热塑性聚合物构成的厚膜在气动力(pneumatischen **Kräften**)的作用下在升高的温度下,或通过成型工具的机械作用而塑性成型。通过气动力的塑料成型,可通过低压(深拉)或过压,即压缩空气而进行。这类方法在现有技术中所已知的,并且在英文语言惯用法中被称为“thermoforming(热成型)”。所述方法及其实施方式已在,例如 Rosato's Plastics Encyclopedia and Dictionary,第 755 ~ 766 页中详细描述,在此明确将其以引用的方式并入本发明。

[0088] 在通常借助上模对待深拉的薄膜进行预成型之后,在气动力的作用下的塑性成型例如借助低压进行。在实际深拉之前,将所述标签薄膜置入到模具中,并且将深拉薄膜如此

置于其上,使得模具体 (**Formkörper**) 被气密地封闭。以更适当的方式,向模具体提供低压或者真空。由于压力差,吸力作用于所述深拉薄膜。加热元件安装于所述薄膜表面的上方,并加热所述薄膜,直至其在模具体方向上变形。在所述过程中如此选择温度、低压,使得所述薄膜形状适合地 (formschlüssig) 靠在具有置入的标签的模具体上并在那里与所述标签结合。在除去压力差并冷却之后,可移出经贴标签的深拉容器。

[0089] 为了对原料和薄膜进行表征,采用如下测量方法:

[0090] 熔体流动指数

[0091] 按照 DIN 53735,采用 2.16kg 的载荷,在 230°C 下,测量丙烯聚合物的熔体流动指数,对于聚乙烯而言,则为 190°C 和 2.16kg。

[0092] 熔点

[0093] DSC 测量,熔融曲线的最大值,加热速率 20K/ 分钟。

[0094] 密度

[0095] 按照 DIN 53479,方法 A,测定密度。

[0096] 密封起始温度 (SIT) 的测定

[0097] 切下两个薄膜带,并与在每种情况下待测试的覆盖层一起彼此重叠放置。采用由 Brugger 提供的密封设备 HSG/ETK,以如下方式制备经热封的试样 (密封接缝 20mm×100mm):借助两个加热的密封颚板 (Siegelbacken),在不同温度下,在 10N/cm² 的密封压力下以及 0.5s 的密封持续时间内,将彼此重叠放置的带密封。从经密封的试样上,切下宽度为 15mm 的测试带。在拉伸测试仪 200mm/ 分钟的引出速率下测定 T- 密封接缝强度,即将测试带分开所需的力,其中密封接缝平面与引出方向成直角。密封起始温度是达到至少 1.0N/15mm 的密封接缝强度时的温度。

[0098] 粗糙度测量

[0099] 作为对所述薄膜的内侧粗糙度的度量,所述薄膜的粗糙度值 Rz 是按照 DIN 4768 部分 1 和 DIN 4777 和 DIN 4772 和 4774,采用 Perthometer 型 S8P (由 Feinprüf Perthen GmbH 提供,**Göttingen**,德国),采用触针法测量。测量头,按照 DIN 4772 的单滑块探测系统 (Einkupfentatsystem),其装备有半径为 5 μm、齿角为 90° 的探测头,施加力为 0.8 ~ 1.12mN,在滑移方向上的滑移半径为 25mm。将垂直测量范围调节至 62.5 μm,测试距离调节至 5.6mm,根据 DIN 4768/1 将 Rc 过滤器的截取值调节至 0.25mm。

[0100] 现在,采用下述实施例对本发明进行解释。

[0101] 实施例 1

[0102] 采用共挤出方法,通过扁平模口,挤出了五层前膜。将该前膜在冷却辊上引出,固化,随后在纵向和横向上取向并最后定型。外覆盖层的表面采用电晕进行预处理,以提高表面张力。五层薄膜具有如下层状结构:第一覆盖层 / 第一中间层 / 基层 / 第二中间层 / 第二覆盖层。所述薄膜的各层具有下述组成:

[0103] 第一覆盖层 (1.0 μm):

[0104] 100 重量%的乙烯-丙烯共聚物,乙烯含量为 4 重量% (基于所述共聚物),熔点为 135°C;在 230°C,2.16kg 载荷下 (DIN 53735),熔体流动指数为 7.3g/10 分钟。

[0105] 第一中间层 (4 μm):

[0106] 96 重量%的丙烯均聚物 (PP),具有 4.5 重量%的正庚烷可溶部分 (基于 100%

PP), 熔点为 165℃ ;在 230℃, 2.16kg 载荷下 (DIN 53735), 熔体流动指数为 3.2g/10 分钟

[0107] 4 重量%的 TiO_2 , 平均粒径为 0.1 ~ 0.3 μm

[0108] 基层 :

[0109] 89.6 重量%的丙烯均聚物 (PP), 具有 4.5 重量%的正庚烷可溶部分 (基于 100% PP), 熔点为 165℃ ;在 230℃, 2.16kg 载荷下 (DIN 53735), 熔体流动指数为 3.2g/10 分钟, 以及

[0110] 10 重量%的碳酸钙, 平均粒径为 3.5 μm

[0111] 0.2 重量%的作为抗静电剂的脂肪族叔胺 (Armostat 300)

[0112] 0.2 重量%的作为润滑剂的芥酸酰胺 (ESA)

[0113] 第二中间层 (4 μm) :

[0114] 100 重量%的丙烯均聚物 (PP), 具有 4.5 重量%的正庚烷可溶部分 (基于 100% PP), 熔点为 165℃ ;在 230℃, 2.16kg 载荷下 (DIN 53735), 熔体流动指数为 3.2g/10 分钟

[0115] 第二覆盖层 (3 μm) :

[0116] 50 重量%的丙烯-丁烯共聚物, 丁烯含量为 25.7mol% (基于所述共聚物), 熔点为 110℃ ;在 230℃, 2.16kg 载荷下 (DIN 53735), 熔体流动指数为 7.0g/10 分钟。所述丙烯-丁烯共聚物的密封起始温度 I 为 82℃ ;覆盖层厚度为约 1.5 μm

[0117] 50 重量%的聚乙烯, 其密度为 0.934g/cm³, 熔体流动指数为 0.8g/10 分钟 (190℃, 50N)

[0118] 所述薄膜的所有层还以常规的量, 含有稳定剂和中和剂。

[0119] 详细地, 在所述薄膜的制备过程中, 选择了下述条件和温度 :

[0120] 挤出 : 挤出温度约 250℃

[0121] 冷却辊 : 温度为 25℃

[0122] 纵向拉伸 : $T = 120^\circ\text{C}$

[0123] 纵向拉伸系数 5

[0124] 横向拉伸 : $T = 150^\circ\text{C}$

[0125] 横向拉伸系数 8

[0126] 定型 : $T = 133^\circ\text{C}$

[0127] 所述薄膜通过在所述外覆盖层的表面上进行电晕处理的方式, 进行表面处理。所述薄膜具有 0.58g/cm³ 的密度和 40 μm 的厚度。

[0128] 实施例 2

[0129] 按照实施例 1 的方法, 制备薄膜。与实施例 1 相反, 第二覆盖层含有 75 重量%的丙烯-丁烯共聚物, 丁烯含量为 30mol% (基于所述共聚物), 其熔点为 130℃, 在 230℃, 2.16kg 载荷下 (DIN 53735), 熔体流动指数为 5.0g/10 分钟 ;以及 25 重量%的同样的聚乙烯。所述丙烯-丁烯共聚物的密封起始温度 I 为 76℃, 覆盖层的厚度为约 1.5 μm 。所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0130] 实施例 3

[0131] 如实施例 1 所述, 制备了薄膜。与实施例 1 相反, 所述薄膜通过在内覆盖层的表面上借助电晕进行处理的方式, 也进行了表面处理。所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0132] 对比实施例 1

[0133] 按照实施例 1 的方法,制备了薄膜。与实施例 1 相反,所述第二覆盖层现在含有 50 重量%的丙烯-乙烯共聚物,其中乙烯含量为 4 重量% (基于所述共聚物),其熔点为 136℃,在 230℃,2.16kg 载荷下 (DIN 53735),熔体流动指数为 7.3g/10 分钟;以及 50 重量%的与实施例 1 中所描述的相同的聚乙烯。所述丙烯-乙烯共聚物的密封起始温度 I 为 115℃,覆盖层的厚度为约 1.5 μm。所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0134] 对比实施例 2

[0135] 按照实施例 2 的方法,制备了薄膜。与实施例 2 相反,所述第二覆盖层现在含有 100 重量%的同样的丙烯-丁烯共聚物,不含聚乙烯。

[0136] 对比实施例 3

[0137] 按照实施例 2 的方法,制备了薄膜。与实施例 2 相反,所述第二覆盖层现在含有 25 重量%的丙烯-丁烯共聚物和 75 重量%的实施例 2 所述的聚乙烯。所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0138] 对比实施例 4

[0139] 按照实施例 1 的方法,制备了薄膜。与实施例 1 相反,现在覆盖层的厚度为 1.5 μm。所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0140] 对比实施例 5

[0141] 按照实施例 2 的方法,制备了薄膜。与实施例 2 相反,所述薄膜通过在内覆盖层的表面上进行电晕处理的方式,也进行了表面处理。

[0142] 所述薄膜的其余组成和制备过程中的加工条件没有改变。

[0143]

序号	实施例	所述共聚物的 SIT I/SMP	所述内覆 盖层的 SIT II	内覆盖层 的层厚
实施例 1	50% C3C4 和 25% C4 50% PE 没有经过电晕处理	82℃	95℃	3 μm
实施例 2	75% C3C4 和 27% C4 25% PE 没有经过电晕处理	76℃	106℃	3 μm
实施例 3	50% C3C4 和 25% C4 50% PE 经过电晕处理	82℃	104℃	3 μm
对比实 施例 1	50% C3C4 ;27% C4 50% PE 没有经过电晕处理	115℃	121℃	3 μm

对比实施例 2	100% C3C4 ;27% C4 没有经过电晕处理	76℃	76℃	3 μ m
对比实施例 3	25% C3C4 ;27% C4 75% PE 没有经过电晕处理	76℃	125℃	3 μ m
对比实施例 4	50% C3C4 和 25% C4 50% PE 没有经过电晕处理,薄	82℃	115℃	1.5 μ m
对比实施例 5	75% C3C4 ;27% C4 25% PE 没有经过电晕处理	76℃	136℃	3 μ m

[0144] 本发明的用途

[0145] 实施例和对比实施例的薄膜被用作圆的、圆锥状的酸奶杯的深拉工艺中的标签薄膜。为此,所述标签被冲裁成拱形,将切下的标签摺成一摺,并储存在深拉设备的储盒中。所述深拉设备装备有作为成型辅助工具的上模。所述标签通过抽吸,从所述储盒中移出,并卷绕在一个辅助芯轴(Hilfskern)上。将如此预成型的标签通过所述辅助心轴置入模具中,并通过抽吸保持。外部的、被印刷的覆盖层与所述模具接触。内覆盖层朝向待成型的容器。

[0146] 采用 IR 散热器或者接触加热,将具有 600 μ m 厚度的 PP 深拉薄膜加热至其可塑性成型的范围之内(> 165℃)。通过降低上模和在底端施加真空,以及从顶端施加压缩空气,将所述深拉薄膜成型为杯子,在该过程中所述深拉薄膜与置入的标签结合。

[0147] 检查贴有标签的容器的粘附性和视觉外观。对比实施例的薄膜在薄膜和容器壁之间表现出明显的气泡形成,并由此具有受到损害的粘附性。

[0148] 实施例 1-3 的薄膜表现出标签表面的均匀外观,没有形成气泡或任何其他视觉缺陷,以及标签在容器表面上良好的粘附性。

[0149] 对比实施例

[0150] 将实施例 1-3 的薄膜切成标签形状,放置在吹塑成型机上,并且在吹塑成型工艺之前置入到模具中。吹塑成型机装备有成型膨胀瓶子的工具。所述吹塑成型机被送入具有 0.4g/10 分钟的 MFI 的 HD-PE 吹塑成型材料。将所述 HDPE 通过一个环形口模,在约 200℃ 温度下以管状挤出。闭合模具,在此将熔融管的底端密封。将喷枪插入所述管的顶端,采用 10 巴的压力,在模具中将所述管充气。随后,将模具彼此分开,移出贴有标签的容器。

[0151] 所述贴有标签的容器表现出若干如下形式的缺陷:包封有气泡,在所述标签的边缘处粘附性不足。