

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 872**

51 Int. Cl.:

B29C 51/16 (2006.01)
B29C 55/02 (2006.01)
B32B 27/06 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)
G09F 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.01.2010 E 10701198 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2012 EP 2387493**

54 Título: **Uso de una película de etiqueta para procesos de embutición profunda**

30 Prioridad:

15.01.2009 DE 102009005137

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

12.03.2013

73 Titular/es:

**TREOFAN GERMANY GMBH & CO. KG (100.0%)
Bergstrasse
66539 Neunkirchen, DE**

72 Inventor/es:

**TEWS, WILFRID y
DÜPRE, YVONNE**

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 397 872 T3

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

DESCRIPCIÓN

Uso de una película de etiqueta para procesos de embutición profunda.

[0001] La invención se relaciona con el uso de una película de polipropileno orientada biaxialmente como una etiqueta en molde durante embutición profunda.

- 5 [0002] El término “películas de etiqueta” cubre un campo amplio y técnicamente complejo,. Se hace una distinción entre varias técnicas de etiquetado, las cuales difieren fundamentalmente en términos de las condiciones del proceso involucradas, y necesariamente imponen diferentes requerimientos técnicos sobre los materiales de etiqueta. Sin embargo el propósito común de todos los procesos de etiquetado es producir etiquetado atractivo para receptáculos, un elemento del cual es que las etiquetas deben tener buena adherencia al receptáculo etiquetado.
- 10 [0003] Se usa una gama muy amplia de técnicas para aplicar la etiqueta en el proceso de etiquetado. Existen etiquetas auto-adhesivas; etiquetas envolventes; etiquetas de contracción, etiquetas en-molde, y etiquetas de parche por nombrar unas pocas. Es completamente posible usar una película hecha de material termoplástico como etiqueta en todos estos diversos procesos de etiquetado.
- 15 [0004] Varias técnicas, en las cuales se aplican diferentes condiciones de proceso, también son usadas en etiquetado en-molde. Una característica compartida por todos los procesos de etiquetado en-molde es que la etiqueta se incluye en el método real por el que el recipiente recibe su forma y durante el cual ésta se aplica. Aquí también, sin embargo, se usan métodos de formación muy diferentes, por ejemplo moldeado por inyección, moldeado por soplado, embutición profunda.
- 20 [0005] En el método de moldeado por inyección, una etiqueta es colocada en el molde de inyección y es inyectada de forma posterior con un plástico licuado. La etiqueta se une con la parte moldeada por inyección bajo las altas temperaturas y presiones usas y se convierte en una parte inseparable, integral del objeto moldeado por inyección. Este proceso es usado para producir vasos y tapas para helado o envases de margarina, por ejemplo.
- 25 [0006] En este proceso, se toman etiquetas individuales de una pila o cortadas a medida desde un rodillo para colocación en el molde de inyección. El molde es configurado de tal manera que la corriente de plástico fundido es dirigida detrás de la etiqueta y el frente de la película hace cara a la pared del molde de inyección. Durante la inyección, el plástico fundido caliente se une con la etiqueta. Después de la inyección, la herramienta se abre, el objeto moldeado por inyección con la etiqueta es expulsado y se enfría. La etiqueta debe adherirse al recipiente sin pliegues o cualquier imperfección visible.
- 30 [0007] Durante el moldeado, la presión de inyección está en un intervalo desde 300 hasta 600 bar. Los plásticos usados tienen un índice de flujo de fusión de aproximadamente 40 g/10 min. Las temperaturas de inyección dependen del plástico que está siendo usado. En algunos casos, el molde también es enfriado para evitar que el objeto moldeado por inyección se pegue al molde.
- 35 [0008] El etiquetado en molde también puede ser usado en moldeado por soplado de recipientes o cuerpos huecos. En este proceso, un tubo de fusión es extruido verticalmente hacia abajo a través de una matriz anular. Una herramienta de moldeado dividida verticalmente cierra alrededor del tubo, el cual es así cerrado por compresión en el extremo final. En el extremo superior, se inserta un mandril de soplado y la abertura de la parte moldeada se forma a través de éste. El tubo de fusión caliente es suministrado con aire a través del mandril de soplado, de tal manera que se expande hasta que queda a ras contra las paredes interiores de la herramienta de moldeado. En este caso, la etiqueta debe unirse con el plástico altamente viscoso del tubo de fusión. Después, el molde es abierto y el exceso de material sobre la abertura moldeada se elimina. El recipiente etiquetado, moldeado es expulsado y enfriado.
- 40 [0009] En estos procesos de moldeado por soplado, la presión para expandir el tubo de fusión es aproximadamente 4-15 bar y las temperaturas significativamente más bajas que en moldeado por inyección. Los materiales plásticos tienen un MFI inferior que en moldeado por inyección, para asegurar que el tubo de fusión sea dimensionalmente estable y éstos por lo tanto se comporten de manera diferente durante el proceso de enfriado que los materiales con viscosidad baja usados para moldeado por inyección.
- 45 [0010] En embutición profunda, paneles de plástico no orientados, gruesos, usualmente PP o PS (poliestireno) fundido, con un espesor de aproximadamente 200 – 750 µm son calentados y embutidos o presionados en una herramienta de moldeado apropiada usando herramientas de vacío o troquelado. Aquí también, la etiqueta individual es colocada en el molde y se une con el recipiente real durante el proceso de moldeado. Este proceso hace uso de temperaturas sustancialmente más bajas, de forma que la adherencia de la etiqueta al recipiente puede ser un factor crítico. También debe garantizarse buena adherencia a estas temperaturas bajas de procesamiento. Las velocidades de procesamiento en este método son inferiores que con moldeado por inyección.
- 50

- [0011] En principio, las películas hechas de termoplásticos también pueden usarse para etiquetar los recipientes durante moldeado en embutición profunda. Para este propósito, las películas deben tener un perfil de propiedades seleccionado para asegurar que la película de etiqueta y el cuerpo moldeado por embutición profunda se ajusten entre sí suavemente sin burbujas durante la embutición profunda y se unan entre sí.
- 5 [0012] La adherencia de la etiqueta al recipiente es frecuentemente defectuosa, debido a que se usan presiones y temperaturas comparativamente más bajas en embutición profunda que en los métodos de moldeado por inyección o moldeado por soplado. Además, de modo similar al moldeado por soplado, surgen inclusiones de aire entre la etiqueta y el recipiente, que estropean la apariencia del recipiente etiquetado y también la adherencia. Por lo tanto, han sido propuestas anteriormente capas de adherencia especiales o estructuras de película altamente especializadas como etiquetas para aplicaciones de embutición profunda.
- 10 [0013] Una película de este tipo se describe, por ejemplo, en WO 02/45956. La capa de cubierta de esta película tiene propiedades adherentes mejoradas respecto a una gran variedad de materiales. La capa de cubierta contiene un copolímero o terpolímero hecho de una olefina y ácidos carboxílicos insaturados o sus ésteres como el componente principal. Se describe que esta película también pueda usarse como una etiqueta en embutición profunda debido a la adherencia mejorada.
- 15 [0014] WO 2006/040057 describe el uso de una película orientada biaxialmente con una capa microporosa como una etiqueta en un proceso de embutición profunda. Esta capa microporosa contiene un polímero de propileno y al menos un agente de nucleación- β . La microporosidad se crea convirtiendo polipropileno cristalino- β cuando la película se estira. Se evitan inclusiones de aire debido a la estructura porosa de la película. La adherencia de la película es sorprendentemente buena. Por lo tanto, la película porosa puede usarse ventajosamente en embutición profunda.
- 20 [0015] WO 98/32598 describe una etiqueta en-molde que comprende al menos dos capas, una capa de cubierta sellable y una capa base. La capa de sellado se aplica a la superficie de la capa base y contiene una poliolefina con una temperatura de fusión menor que 110 °C. Se afirma que 25% o menos de esta poliolefina se funde a una temperatura por debajo de 50 °C. No se afirma explícitamente que la película también pueda usarse en procesos de embutición profunda. La capa de cubierta puede seleccionarse de una muy amplia variedad de polímeros diferentes.
- 25 [0016] EP 0 889 831 describe una capa en-molde que comprende al menos dos capas. Una primera capa es una capa de sellado en caliente, de la que se afirma que es activable a una temperatura de 57 a 100 °C. La segunda capa tiene vacuolas y una partícula iniciadora de vacuola, no esférica. Según la especificación, la conductividad térmica de la película es menor que $1,25 \cdot 10^{-4}$ kcal/seg cm \cdot °C. Solamente se cita moldeado por soplado como un ejemplo de un proceso en-molde. Aplicaciones de embutición profunda no se hacen explícitamente evidentes en el documento. El documento tampoco explica lo que se entiende por la temperatura de iniciación.
- 30 [0017] US 6,764,760 describe etiquetas en-molde comprendiendo películas de capas múltiples que incluyen una capa base, una capa intermedia y una capa de cubierta sellable. Se citan moldeado por soplado, moldado por inyección y embutición profunda como ejemplos de procesos en-molde. La capa sellable debería ser grabada en relieve para evitar formación de ampollas. La capa sellable se construye de polietileno con un punto de fusión desde 50 – 130 °C. Polímeros modificados tales como EVA o polímeros modificados-acrilato pueden ser incluidos también opcionalmente en la capa de cubierta sellable.
- 35 [0018] Una enorme variedad de películas que pueden usarse generalmente como etiquetas en-molde se describe en la técnica relacionada. Sin embargo, las enseñanzas descritas frecuentemente no hacen distinción entre los varios procesos de moldeado, y así provocan la inferencia de que las etiquetas en-molde son capaces de usarse de modo intercambiable e igualmente bien en los varios procesos. En el contexto de la presente invención, fue encontrado que éste usualmente no es el caso. Por ejemplo, existen películas que funcionan extremadamente bien en moldeado por inyección, pero no pueden usarse en moldeado por soplado debido a excesiva formación de ampollas y deficiente adherencia. Las películas que trabajan bien en moldeado por soplado tienen demasiada poca adherencia para usarse en procesos de embutición profunda. En principio, cada proceso de moldeado requiere una película especial cuyas propiedades son optimizadas para las condiciones precisas de la aplicación respectiva. La aptitud para el uso de una película en una aplicación dada no permite extraer conclusión alguna con respecto a la idoneidad del material para uso en otra aplicación.
- 40 [0019] En general, el juicio convencional entre los expertos en la técnica sostiene que la formación de ampollas y la adherencia se tornan progresivamente más problemáticas desde el moldeado por inyección al moldeado por soplado y finalmente a la embutición profunda, puesto que las condiciones para moldear el recipiente se tornan “más moderadas” en este orden. La embutición profunda se realiza a las temperaturas más bajas y a las presiones más bajas, con el resultado de que las etiquetas estándar en-molde en aplicaciones de embutición profunda no satisfacen las necesidades respecto a la adherencia de etiqueta y ausencia de formación de ampollas. Por esta razón, hasta el momento presente
- 45
- 50

el etiquetado en-molde no se realiza rutinariamente en procesos de embutición profunda. En la práctica, los receptáculos de embutición profunda son imprimidos directamente o provistos con una etiqueta envolvente.

5 [0020] Las pocas soluciones conocidas que satisfacen las necesidades en términos técnicos implican etapas complicadas de producción de película, y son por tanto simplemente demasiado caros para usarse en lugar de la impresión directa o el etiquetado envolvente. Los polímeros de acrilato modificado descritos en WO 02/45956 son tan adherentes y pegajosas que la película tiene una tendencia indeseable a pegarse a los rodillos durante la producción, y se hace frecuentemente completamente inutilizable por aglutinación excesiva en el tambor de bobinado. Además, si puede procesarse lo suficientemente tanto como para formar una pila de etiquetas, la película es difícil de retirar de la pila. Los intentos para reducir la fuerza adherente con mezclas o aditivos hasta un punto que permita que la película sea manipulada y desapilada durante producción, procesamiento y aplicación deterioran la adherencia tanto que la película ya no es apropiada para uso en la aplicación de embutición profunda, puesto que la adherencia al recipiente ya no es satisfactoria.

15 [0021] La película porosa descrita en WO 2006/040057 puede ser fabricada solamente a velocidades de producción extremadamente bajas, debido a que las β -micelas son creadas solamente en cantidades suficientes si la masa fundida extruida se enfría lentamente. La película según US 6,764,760 solamente funciona para la aplicación de embutición profunda con el sugerido grabado en relieve, un paso de procesamiento adicional que también convierte la película en más cara.

20 [0022] Las soluciones conocidas que han sido desarrolladas específicamente para embutición profunda se basan así todas en fuerza adhesiva extrema de la superficie de película o rugosidad de superficie extrema o estructuras de superficie especiales. Las superficies exteriores de estos diseños tienen valores de brillo comparativamente bajos. La necesidad de una película que sea capaz de usarse para etiquetado en-molde en procesos de embutición profunda mientras cumple con las necesidades respecto a adherencia, propiedades de desapilamiento, no formación de ampollas, brillo e integración en el recipiente, y que sea capaz de ser fabricada según procesos estándar económicos de fabricación de película, hasta ahora ha quedado sin respuesta.

25 [0023] Además, es deseable proporcionar una etiqueta cuya apariencia brillante ventajosa se conserva también después del etiquetado. Frecuentemente pasa que la superficie exterior de las películas tiene una apariencia atractivamente lustrosa antes de procesamiento, pero después de procesamiento la estructura de la película ha sido alterada hasta tal punto que su brillo se ha reducido significativamente, o desaparecido completamente, o ha sido completamente destruido por el efecto de "piel de naranja". Por tanto es el objeto de la presente invención proporcionar una etiqueta en-molde que retenga su apariencia visual brillante aún después de que haya sido aplicada al recipiente, es decir el brillo que la superficie exterior de la película tiene originalmente debería estar intacto en gran manera después de que el proceso de etiquetado ha sido completado.

35 [0024] Este objeto se resuelve por el uso de una película de poliolefina orientada biaxialmente, de capas múltiples comprendiendo al menos cinco capas como etiqueta de embutición profunda, cuya película se construye a partir de una capa base de polipropileno con una capa de cubierta interior y una exterior, y una capa intermedia interior y una exterior, en donde

I la capa base está libre de vacuolas, y

Ila la capa intermedia exterior está libre de vacuolas y contiene al menos 95% en peso de polímero de propileno, cuyo polímero tiene un contenido de propileno de 98 al 100% en peso respecto al polímero de propileno, y

40 IIIa puede aplicarse impresión a la capa de cubierta exterior, y

IIb la capa intermedia interior se construye esencialmente de polímero de propileno y contiene vacuolas, y

IIIb la capa de cubierta interior se aplica a la superficie de la capa intermedia interior y es una capa de cubierta sellable, y tiene una temperatura de sellado < 130 °C.

[0025] Las reivindicaciones subordinadas describen las realizaciones preferidas de la invención.

45 [0026] La temperatura II de inicio de sellado se entiende que significa la temperatura de inicio de sellado que es medida en la película de etiqueta que va a usarse como capa de cubierta interior. A esta temperatura, la capa de cubierta interior es sellada contra la capa de cubierta interior.

50 [0027] Para los propósitos de la presente invención, la capa de cubierta interior es la capa de cubierta que está orientada hacia el receptáculo durante el etiquetado y forma unión entre el recipiente de embutición profunda y la etiqueta durante el etiquetado. Para los propósitos de la presente invención, la capa de cubierta exterior es la capa de cubierta que está orientada hacia fuera del receptáculo durante el etiquetado y forma la superficie de etiqueta visible.

Correspondientemente, la intermedia exterior se aplica entre la capa de cubierta exterior y la capa base. La capa intermedia interior se aplica entre la capa de cubierta interior y la capa base. La capa base forma la capa central, más interna de la película.

5 [0028] Sorprendentemente, la película con la estructura especial como se describe en la reivindicación 1 satisface todos los requisitos citados anteriormente para uso como una etiqueta en-molde en el proceso de embutición profunda. La película exhibe excelente brillo en su superficie exterior, el cual es retenido aún después del proceso de etiquetado. La película se desvanece visualmente como una parte integral del recipiente etiquetado. Así es posible proporcionar un recipiente etiquetado con una apariencia altamente brillante en el área de la etiqueta. La adherencia es excelente y no se presenta ninguna burbuja u otro defecto visible, en forma de "piel de naranja" por ejemplo. La película es fácil de trabajar, no solamente mientras está siendo fabricada, sino también durante el proceso, por ejemplo durante la impresión y corte a medida, y durante el proceso de etiquetado, y en particular es capaz de ser retirada de la pila sin dificultad.

10
15 [0029] En el contexto de la presente invención, se ha encontrado que las películas de polipropileno satisfacen todas las necesidades antes establecidas para su uso como etiquetas en-molde en el proceso de embutición profunda si la capa de sellado interna sellable IIIb es depositada sobre una capa intermedia con vacuolass. Según las enseñanzas conocidas, la adherencia y la ausencia de formación de ampollas en etiquetas en-molde son determinados esencialmente por las propiedades y estructura de superficie de la capa de cubierta interior. Sin embargo, no se conocía previamente que la constitución de la capa adyacente puede tener una influencia significativa sobre adherencia y otras propiedades de etiqueta.

20 [0030] Es particularmente sorprendente que la película con una capa intermedia interior con vacuolass continúa demostrando buena adherencia cuando la temperatura de inicio de sellado II de la capa de cubierta interior no es particularmente baja, aunque realizaciones con una capa intermedia interior con vacuolas y una capa de cubierta interior con una temperatura de sellado baja también se prestan muy bien para el uso pretendido. La estructura de película con una capa intermedia interna con vacuolas permite así significativamente mayor flexibilidad en la selección de la capa de cubierta interior, de tal manera que la etiqueta en-molde puede ser adaptada más fácilmente a las condiciones respectivas cuando ésta se usa como una etiqueta en-molde.

25
30 [0031] La capa de cubierta interior contiene al menos un co- o terpolímero I sellable de unidades de propileno, etileno y/o butilenos, o mezclas de tales co- y terpolímeros I. Co- o terpolímeros I apropiados son construidos de unidades de etileno, propileno o butilenos, en cuyo caso los terpolímeros I contienen tres monómeros diferentes. La composición de co- o terpolímeros I de los monómeros respectivos puede variar dentro de los límites descritos a continuación. En general, los co- y/o terpolímeros contienen más del 50% en peso de unidades de propileno, es decir éstos son co- y/o terpolímeros de propileno con unidades de etileno y/o butilenos como comonómeros. Los copolímeros I generalmente contienen al menos 60% en peso, preferiblemente 65 a 97% en peso de propileno y no más del 40% en peso, preferiblemente 3 a 35% en peso de etileno o butilenos como comonómeros. Los terpolímeros I generalmente contienen 35 65 a 96% en peso, preferiblemente 72 a 93% en peso de propileno, y 3 a 34 % en peso, preferiblemente 5 a 26% en peso de etileno y 1 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 8% en peso de butileno. El índice de fusión de los co- y/o terpolímeros es generalmente 0.1 a 20 g/10 min (190 °C, 21.6N), preferiblemente 0.1 a 15 g/10 min. El punto de fusión puede estar generalmente en un intervalo desde 70 hasta 140°C. El espesor de capa de la capa de cubierta interior es generalmente 0.5 – 6 µm, preferiblemente 1 a 3 µm.

40 [0032] Los co- y terpolímeros descritos en lo precedente, así como mezclas de los mismos, también pueden ser caracterizados en base a su temperatura de inicio de sellado I. Esta temperatura de inicio de sellado I del respectivo polímero o mezcla se entiende que es la temperatura de inicio de sellado que se mide en una película de referencia con una capa base de polipropileno y una capa de cubierta I de unas 1.5 µm, en donde esta capa de cubierta debe consistir solamente del co- o terpolímero o la mezcla de ellos y no debe haber experimentado tratamiento superficial. En esta medición, la capa de cubierta I es sellada contra la capa de cubierta I. Una segunda capa de cubierta puede ser aplicada opcionalmente sobre el lado opuesto, puesto que esto no afecta la temperatura de inicio de sellado I.

45
50 [0033] Sorprendentemente, la temperatura de inicio de sellado I de los co- y terpolímeros puede ser variada dentro de un intervalo amplio sin afectar negativamente la adherencia de la etiqueta. En general, esta temperatura de inicio de sellado I de los co- y terpolímeros debería estar en un intervalo desde 70 – 135 °C, es decir pueden usarse ambos co- y terpolímeros de bajo sellado con una temperatura de inicio de sellado I de 70 a 115 °C, preferiblemente 75 – 110 °C y co- y terpolímeros I estándar con una temperatura de inicio de sellado I desde >115 hasta 135 °C, preferiblemente 120 – 130 °C.

55 [0034] Los co- y terpolímeros descritos en lo precedente pueden ser mezclados entre sí. En este caso, las proporciones de co- y terpolímeros pueden ser variadas dentro de cualesquier límites. Similarmente también en este caso, pueden usarse ambas mezclas de sellado bajo con una temperatura de inicio de sellado I desde 70 hasta 115 °C,

preferiblemente 75 – 110 °C, y mezclas de sellado más alto con una temperatura de inicio de sellado desde > 115 hasta 135 °C, preferiblemente 120 – 130 °C,.

5 [0035] En una realización preferida de la invención, la capa de cubierta interior está compuesta esencialmente de co- y/o terpolímeros de sellado bajo con una temperatura de inicio de sellado I desde 70 hasta 115 °C, preferiblemente 75 – 110 °C. Para esto, se prefieren copolímeros de propileno-butileno con por ejemplo un contenido de butilenos desde 10 hasta 40% en peso, preferiblemente 20 a 35% en peso, y un punto de fusión en el intervalo desde 100 – 140 °C. En general, la capa de cubierta interior contiene 95 – 100% en peso, preferiblemente 98 a <100% en peso de co- y/o terpolímero I respecto al peso de la capa de cubierta interior. Para estas realizaciones, la temperatura de inicio de sellado II de la capa de cubierta interior es 70 – 115 °C. Sorprendentemente, estas realizaciones con capa de cubierta interior de sellado bajo tienen una rugosidad relativamente alta de la superficie interior de la película, desde 3 a 8 µm, preferiblemente 4 a 7 µm con un corte de 0.25 mm, aunque la capa de cubierta misma no contribuye a la rugosidad como es el caso en las mezclas de capa de cubierta de polímeros incompatibles. El espesor de la capa de cubierta interior para esta realización es preferiblemente fino y generalmente contribuye 0.5 a 3 µm.

10 [0036] Sorprendentemente, la rugosidad creada indirectamente por la capa intermedia interior con vacuolas, es suficiente para asegurar que la película sea capaz de ser procesada y la etiqueta capaz de ser retirada de la pila aún con una temperatura de inicio de sellado II comparativamente muy baja. Se esperaba que la capa de cubierta pudiera causar problemas en procesamiento debido a la pegajosidad y aglutinamiento, y que las etiquetas no pudieran retirarse de la pila de manera fiable debido a la temperatura de inicio de sellado muy baja II asociada con el polímero de sellado bajo. Sorprendentemente, sin embargo, estos problemas no surgen.

15 [0037] En una realización ventajosa adicional de la invención, la capa de cubierta interior se construye de una mezcla del co- y/o terpolímero(s) con un polímero incompatible. En este caso, la capa de cubierta interna generalmente contiene al menos 30 a 95% en peso, preferiblemente 45 a 80% en peso, y particularmente 50 a 80% en peso del co- y/o terpolímero(s) I y 5 a 70% en peso, preferiblemente 20 a 55% en peso, particularmente 20 a 55% en peso de un polímero incompatible, preferiblemente un polietileno, relativo en cada caso al peso de la capa de cubierta interna.

20 [0038] Mezclar el co- y/o terpolímeros I con un polietileno incompatible crea una superficie rugosa de manera conocida, lo cual hace el procesamiento y retirada de pila más fácil. Sorprendentemente, esta rugosidad de la superficie interna de la película es incrementada adicionalmente por la capa intermedia con vacuolas. Esta rugosidad incrementada no solamente favorece la adherencia sin formación de ampollas sino también la procesabilidad, particularmente las propiedades de retirada de pila, así que incluso pueden usarse particularmente co- o terpolímeros de sellado bajo en esta mezcla de polímeros incompatibles sin encontrar ningún problema en el procesamiento debido a pegajosidad, aglutinamiento, o dificultades con la retirada de la pila.

25 [0039] Para una variante de sellado bajo de esta realización, co- y/o terpolímeros I de sellado bajo con una temperatura de inicio de sellado I desde 70 hasta 115 °C, preferiblemente 75 – 110 °C, se mezclan con polietileno. Se prefieren copolímeros polietileno-butileno mezclados con MDPE o HDPE, por ejemplo. El contenido de butilenos de estos copolímeros es preferiblemente 10 a 40% en peso, particularmente 20 a 35% en peso, y su punto de fusión está en un intervalo de 100 – 140 °C. Las proporciones respectivas de co- y/o terpolímeros I y polietileno en la capa de cubierta interna son seleccionadas entonces de los intervalos definidos arriba de tal manera que la temperatura de inicio de sellado II de la capa de cubierta interna no es mayor que 110 °C, y está preferiblemente en un intervalo desde 70 – 110 °C, particularmente 80 – 105 °C. Estas realizaciones generalmente tienen una rugosidad de superficie Rz de 6 – 10 µm, preferiblemente 7 – 9 µm, con un corte de 0.25 mm. El espesor de la capa de cubierta para estas realizaciones puede variar en un intervalo amplio y es generalmente 0.5 a 6 µm, preferiblemente 1 a 3 µm.

30 [0040] Para una variante adicional de esta realización con una capa de cubierta interna de mezclas de polímero, se mezclan con polietileno co- y/o terpolímeros I con una temperatura de inicio de sellado I de > 115 a 135 °C, preferiblemente 120 – 130 °C. Las proporciones respectivas de los co- y/o terpolímeros I y el polietileno en la capa de cubierta interna se seleccionan entonces de los intervalos indicados de manera que la temperatura de inicio de sellado II de la capa de cubierta interna está sobre 110 °C, preferiblemente en un intervalo desde 110–130 °C. Estas realizaciones tienen una rugosidad de superficie Rz sorprendentemente alta de 7–12 µm, preferiblemente 9 a 11 µm, con un corte de 0.25 mm. Sorprendentemente, esta rugosidad de la superficie interna de la película es incrementada adicionalmente por la capa intermedia con vacuolas, aunque la capa de cubierta o polímeros incompatibles ya tienen una cierta rugosidad. Esta rugosidad alta favorece la adherencia sin formación de ampollas y la procesabilidad, particularmente las propiedades de retirada de pila. Sorprendentemente, la adherencia de esta realización es buena aún sin co- o terpolímeros de sellado bajo. El espesor de la capa de cubierta para estas realizaciones también puede variar dentro de un intervalo amplio y es generalmente 0.5 a 6 µm, preferiblemente 1 a 3 µm.

35 [0041] El polímero incompatible de la mezcla de la capa de cubierta interna es preferiblemente un polietileno que es incompatible con los co- y/o terpolímeros I descritos en lo precedente. En este contexto, el término incompatible se entiende que significa que la mezcla de co- y/o ter-polímeros I con el polietileno causa formación de rugosidad de

superficie. Polietilenos apropiados son por ejemplo HDPE o MDPE. En general, HDPE tiene las propiedades descritas en lo siguiente, por ejemplo un MFI (50 N/190 °C) mayor que 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente 0.6 a 20 g/10 min medido según DIN 53 735, y un número de viscosidad, medido según DIN 53 728, parte 4 o ISO 1191, en el intervalo de 100 hasta 450 cm³/g, preferiblemente 120 a 280 cm³/g. La cristalinidad es generalmente 35 a 80%, preferiblemente 50 a 80%. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53 479 método A o ISO 1183, está en el intervalo de >0.94 hasta 0.96 g/cm³. El punto de fusión, medido por DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/min), está entre 120 y 140 °C. MDPE apropiado generalmente tiene un MFI (50 N/190 °C) mayor que 0.1 a 50 g/10 min, preferiblemente 0.6 hasta 20 g/10 min, medido según DIN 53 735. La densidad, medida a 23 °C según DIN 53 479 método A o ISO 1183, está en el intervalo de >0.925 hasta 0.94 g/cm³. El punto de fusión, medido por DSC (máximo de la curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 °C/min), está entre 115 y 130 °C.

[0042] Otras disposiciones, tales como tratamiento superficial, espesor de capa y aditivos deberían ser elegidas respecto a la temperatura de inicio de sellado II para realizaciones individuales de manera que se logre el intervalo deseado para la temperatura de inicio de sellado II respectiva. En general, los tratamientos superficiales causan una ligera elevación en la temperatura de inicio de sellado II, particularmente en el caso de tratamientos de corona. La temperatura de inicio de sellado II también puede ser incrementada algo reduciendo el espesor de la capa de cubierta, siempre que el espesor permanezca dentro del intervalo usual entre 0.5–3 µm. Los aditivos normalmente tienen un efecto menos marcado sobre la temperatura de inicio de sellado II, pero los agentes antibloqueo por ejemplo pueden tener un efecto dependiendo del tamaño de partícula.

[0043] La capa de cubierta interior puede contener pequeñas cantidades de polímeros olefínicos adicionales si es necesario, siempre que esto no deteriore su funcionalidad como una etiqueta de embutición profunda, particularmente la adherencia, ausencia de formación de ampollas y capacidad para ser retirada de una pila. En este contexto, son concebibles polímeros que se incorporan en la capa de cubierta interna vía lotes de aditivo.

[0044] La capa de cubierta interna también puede contener aditivos usuales tales como agentes neutralizadores, estabilizantes, agentes antiestáticos, agentes antibloqueo y/o lubricantes en cantidades eficaces en cada caso. Las siguientes figuras en porcentaje en peso se refieren en cada caso al peso de la capa de cubierta interna.

[0045] Los agentes neutralizadores son preferiblemente dihidrotalcita, estearato de calcio y/o carbonato de calcio con un tamaño de partícula promedio no mayor que 0.7 µm, un tamaño de partícula absoluto menor que 10 µm y un área de superficie específica de al menos 40 m²/g. En general, se incorpora 0.02 a 0.1% en peso de agente neutralizador.

[0046] Los compuestos que se usan normalmente para estabilizar polímeros de polietileno, polímeros de propileno y otros polímeros olefínicos pueden usarse como agentes estabilizantes. Éstos son incorporados en una cantidad entre 0.05 y 2% en peso. Estabilizadores fenólicos y fosfíticos tales como tris-2,6-dimetilfenil fosfato son particularmente apropiados. Estabilizadores fenólicos con una masa molar mayor que 500 g/mol son preferidos, particularmente pentaeritritil-tetrakis-3-(3,5-di-*terc*.butil-4-hidroxifenil)propionato o 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*terc*.butil-4-hidroxibencil)benceno. En este contexto, los estabilizantes fenólicos se usan solos en una cantidad de 0.1 a 0.6% en peso, particularmente 0.1 a 0.3% en peso, y los estabilizantes fenólicos y fosfíticos se usan en una proporción desde 1:4 hasta 2:1 y en una cantidad total de 0.1 a 0.4% en peso, particularmente 0.1 a 0.25% en peso.

[0047] Agentes antiestáticos preferidos son monoestearatos glicerol, sulfonatos de alcano alcalinos, poliéter-modificados, es decir polidiorganosiloxanos etoxilados y/o propoxilados (polialquilsiloxanos, polialquilfenilsiloxanos, y similares) y/o las aminas terciarias alifáticas saturadas esencialmente no ramificadas con un radical alifático con 10 a 20 átomos de carbono sustituidos con grupos alfa-hidroxi alquilo (C1-C4), en donde N,N-bis-(2-hidroxietil)alquil aminas con 10 a 20 átomos de carbono, preferiblemente 12 a 18 átomos de carbono en el radical alquilo son particularmente apropiadas. La cantidad eficaz de agente antiestático está en el intervalo desde 0.05 hasta 0.5% en peso.

[0048] Los agentes antibloqueo apropiados son aditivos inorgánicos tales como dióxido de silicio, carbonato de calcio, silicato de magnesio, silicato de aluminio, fosfato de calcio y similares y/o polimerizados orgánicos incompatibles tales como poliamidas, poliésteres, policarbonatos y similares o polímeros reticulados tales como metacrilato de polimetilo reticulado o aceites de silicio reticulados. Se prefieren dióxido de silicio y carbonato de calcio. El tamaño de partícula promedio está entre 1 y 6 µm, particularmente entre 2 y 5 µm. La cantidad eficaz de agente antibloqueo está en el intervalo de 0.1 hasta 5 % en peso, preferiblemente 0.5 hasta 3 % en peso, particularmente 0.8 hasta 2 % en peso.

[0049] Los lubricantes son amidas ácidas alifáticas superiores, ésteres de ácido alifático superior y jabones metálicos tales como polidimetilsiloxanos. La cantidad eficaz de lubricante está en el intervalo de 0.01 hasta 3% en peso, preferiblemente 0.02 a 1 % en peso respecto a la capa de cubierta interna. La incorporación de 0.01 a 0.3% en peso de amidas de ácido alifático tales como amida de ácido erúxico o 0.02 a 0.5% en peso de polidimetilsiloxanos, particularmente polidimetilsiloxanos con una viscosidad de 5000 a 1,000,000 mm²/s es particularmente apropiada.

[0050] La capa de cubierta interior descrita en lo precedente se aplica a la capa intermedia interior IIb con vacuolas. La capa intermedia interior con vacuolas de la película contiene al menos 70–98 % en peso de polímeros de propileno,

5 preferiblemente 75 a 95% en peso, particularmente 80 a 92% en peso, en cada caso respecto al peso de la capa intermedia, siendo polímeros preferidos de tal tipo homopolímeros de propileno y rellenos de iniciación de vacuola. En general, el polímero de propileno de la capa intermedia interna contiene al menos 96% en peso, preferiblemente 98 a 100% en peso, propileno. Si está presente, el contenido de comonomero correspondiente de no más del 4% o 0 a 2% en peso generalmente consiste en etileno. Los valores de porcentaje en peso son relativos al polímero de propileno en cada caso.

10 [0051] Se prefieren homopolímeros isotácticos de propileno con un punto de fusión desde 150 hasta 170 °C, preferiblemente desde 155 hasta 165 °C, y un índice de flujo de fusión (medido según DIN 53 735 bajo carga de 21.6 N y a 230 °C) desde 1.0 a 10 g/10 min, preferiblemente desde 15 a 6.5 g/10 min. La fracción soluble en n-heptano del polímero es generalmente 0.5 a 10% en peso, preferiblemente 2 a 5% en peso respecto al polímero iniciador. La distribución del peso molecular del polímero de propileno puede variar. La proporción del peso promedio Mw al número promedio Mn está generalmente entre 1 y 15, preferiblemente entre 2 y 10. En una realización adicional, el polipropileno isotáctico puede ser un polipropileno altamente isotáctico con una isotacticidad de cadena (¹³C-RMN) mayor que 95%, preferiblemente 96–98%. Materiales de tal tipo son conocidos de la técnica relacionada y también son llamados HCPP (polipropileno de cristalinidad alta). En ciertas circunstancias, puede seleccionarse un polipropileno isotáctico que ha sido producido con ayuda de un catalizador de metaloceno. Estos polipropilenos de metaloceno preferiblemente exhiben una distribución de peso molecular estrecha ($M_w/M_n < 2$).

20 [0052] La capa intermedia interna contiene rellenos de iniciación de vacuola en una cantidad de 2–30% en eso, preferiblemente 5 a 25% en peso, particularmente 8 a 20% en peso respecto al peso de la capa intermedia. Además de los rellenos de iniciación de vacuola, la capa intermedia también puede contener pigmentos, preferiblemente TiO₂, por ejemplo en una cantidad desde 0 hasta 10% en peso, preferiblemente 0.5 a 8% en peso, particularmente 1 a 5% en peso. Estos porcentajes son respecto al peso de la capa intermedia.

25 [0053] Para los propósitos de la presente invención, los pigmentos son partículas incompatibles que no contribuyen significativamente a formar vacuolas cuando la película se estira. El efecto colorido de los pigmentos es causado por las mismas partículas. Los “pigmentos” generalmente tienen un diámetro de partícula promedio de 0.01 hasta un máximo de 1 μm, preferiblemente 0.01 a 0.7 μm, particularmente 0.01 a 0.4 μm. Los pigmentos incluyen tanto “pigmentos blancos”, que colorean las películas de blanco, como “pigmentos con color” que proporcionan a las películas una apariencia coloreada o negra. Los pigmentos usuales son materiales tales como óxido de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos tales como silicato de aluminio (arcilla de caolín) y silicato de magnesio (talco), dióxido de silicio y dióxido de titanio, de los que son preferidos los pigmentos blancos tales como carbonato de calcio, dióxido de silicio, dióxido de titanio y sulfato de bario.

30 [0054] En general, al menos 95% en peso de las partículas de dióxido de titanio es rutilo y es usado preferiblemente con un revestimiento de óxidos inorgánicos y/o compuestos orgánicos con grupos polares o no polares. Tales revestimientos para TiO₂ son conocidos en la técnica anterior.

35 [0055] Para el propósito de la presente invención, “rellenos de iniciación de vacuola” significan partículas sólidas que son incompatibles con la matriz de polímero y causan la formación de cavidades similares a vacuolas cuando las películas se estiran, el tamaño, naturaleza y número de vacuolas dependiendo del tamaño y cantidad de las partículas sólidas y las condiciones de estiramiento tales como proporción de estiramiento y temperatura de estiramiento. Las vacuolas disminuyen la densidad y dan a las películas una característica apariencia nacarada opaca, lo cual es causado por dispersión de luz en las superficies de frontera “matriz de polímero/vacuola”. La dispersión de luz sobre las propias partículas sólidas generalmente contribuye relativamente poco a la opacidad de la película. Como regla, los rellenos de iniciación de vacuola deben tener un tamaño mínimo de 1 μm para crear una cantidad eficaz, es decir que induzca opacidad, de vacuolas,. El diámetro de partícula promedio de las partículas es generalmente 1 a 6 μm, preferiblemente 1.5 a 5 μm. El carácter químico de las partículas es menos importante siempre que exista incompatibilidad.

40 [0056] Los rellenos de iniciación de vacuola usuales son materiales inorgánicos y/u orgánicos que son incompatibles con propileno, y éstos incluyen óxido de aluminio, sulfato de aluminio, sulfato de bario, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicatos tales como silicato de aluminio (arcilla caolín) y silicato de magnesio (talco) y dióxido de silicio, de los que se prefieren carbonato de calcio y dióxido de silicio. Con respecto a los rellenos orgánicos, pueden ser considerados los polímeros que se usan normalmente debido a su incompatibilidad con el polímero de la capa base, particularmente incluyendo HDPE.

45 [0057] Son particularmente preferidos copolímeros de olefinas cíclicas tales como norborneno o tetraciclododeceno con etileno o propileno, poliésteres, poliestirenos, poliamidas, polímeros orgánicos halogenados, poliésteres tales como tereftalato de polibutileno. Para el propósito de la presente invención, “materiales incompatibles o polímeros incompatibles” se entiende que significa que el material o polímero en cuestión está presente en la película como una partícula separada o una fase separada.

- 5 [0058] El espesor de la capa intermedia interior está generalmente en un intervalo de 5 a 30 μm , preferiblemente 8 a 25 μm , particularmente 12 a 25 μm . La densidad de la película puede variar dentro de un intervalo de 0.7 a 0.9 g/cm^3 , dependiendo del espesor, composición y contenido de vacuolas de la capa intermedia interna. Las vacuolas ayudan a disminuir la densidad, mientras que los pigmentos, tales como TiO_2 , tienden a incrementar la densidad de la película debido a su peso específico más alto. La densidad de la película es preferiblemente 0.75 a 0.88 g/cm^3 .
- [0059] La capa intermedia interna también puede contener los aditivos usuales tales como agentes neutralizadores, estabilizantes, agentes antiestáticos y/o lubricantes en sus cantidades eficaces respectivas como fueron descritas en lo precedente con referencia a la capa de cubierta interna. Los porcentajes en peso citados entonces se refieren correspondientemente al peso de la capa intermedia.
- 10 [0060] La capa base libre de vacuola de la película según la invención contiene al menos 90 a 100% en peso, preferiblemente 92 a 99% en peso de polímeros de propileno, preferiblemente homopolímeros de propileno, y 0 a 10% en peso, preferiblemente 1 a 8 % en peso de pigmento, respecto al peso de la capa base en cada caso.
- 15 [0061] En general, el polímero de propileno de la capa base libre de vacuola contiene al menos 96% en peso, preferiblemente 98 a 100% en peso de propileno. Si está presente, el contenido de comonomero correspondiente de al menos 4% en peso en peso o 0 a 2 % en peso consiste entonces generalmente en etileno. Los porcentajes en peso se dan respecto al polímero de propileno en cada caso.
- 20 [0062] Se prefieren homopolímeros de propileno isotácticos con un punto de fusión de 150 a 170 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente desde 155 hasta 165 $^{\circ}\text{C}$, y un índice de flujo de fusión (medición según DIN 53 735 bajo carga de 21.6 N y a 230 $^{\circ}\text{C}$) desde 1.0 hasta 10 $\text{g}/10$ min, preferiblemente desde 1.5 hasta 6.5 $\text{g}/10$ min. La fracción soluble en n-heptano del polímero es generalmente 0.5 a 10 % en peso, preferiblemente 2 a 5% en peso respecto al polímero iniciador. La distribución del peso molecular del polímero de propileno puede variar. La proporción del peso promedio M_w al número promedio M_n está generalmente entre 1 y 15, preferiblemente entre 2 y 10. En una realización adicional, el polipropileno isotáctico puede ser un polipropileno altamente isotáctico con una isotacticidad de cadena (^{13}C -RMN) mayor que 95%, preferiblemente 96–98%. Materiales de tal tipo son conocidos de la técnica relacionada y también son llamados HCPP (polipropileno de cristalinidad alta). En ciertas circunstancias, puede seleccionarse un polipropileno isotáctico que ha sido producido con la ayuda de un catalizador de metaloceno. Estos propilenos de metaloceno preferiblemente exhiben una distribución de peso molecular estrecha ($M_w/M_n < 2$).
- 25 [0063] Los pigmentos en la capa base contribuyen significativamente a la blancura y la opacidad de la película. En general, también pueden usarse los pigmentos descritos antes con referencia a la capa intermedia interna, particularmente los pigmentos blancos. Así, las realizaciones con un contenido de TiO_2 de 5 a 10% en peso son particularmente preferidas en la capa base.
- 30 [0064] Junto con los pigmentos, la capa base puede contener los aditivos usuales tales como neutralizadores, estabilizantes, agentes antiestáticos y/o lubricantes en las cantidades eficaces de los mismos como se describió arriba con referencia a la capa de cubierta interna. Los porcentajes en peso citados entonces se refieren correspondientemente al peso de la capa base.
- 35 [0065] El espesor de la capa base está generalmente en un intervalo desde 10 hasta 60 μm , preferiblemente desde 15 hasta 50 μm .
- 40 [0066] La película de poliolefina según la invención tiene una segunda capa de cubierta exterior IIIa en el lado opuesto a la capa de cubierta interior, que demuestra buena adherencia con respecto a las tintas de impresión, adhesivos, y revestimientos y/o pinturas usuales. Para mejorar adicionalmente la adherencia de las tintas de impresión, adhesivos y revestimientos, se prefiere realizar un tratamiento superficial de corona, plasma o llama sobre la superficie de la capa de cubierta exterior.
- 45 [0067] La capa de cubierta exterior IIIa es generalmente construida de polímeros de olefinas con 2 a 10 átomos de carbono. La capa de cubierta exterior generalmente contiene 95 a 100% en peso de poliolefina, preferiblemente 98 a < 100% en peso de poliolefina, con relación al peso de la capa de cubierta exterior en cada caso.
- [0068] Ejemplos de polímeros olefínicos apropiados de la capa de cubierta exterior son homopolímeros de propileno, co- o terpolímeros II de unidades de etileno, propileno y/o butilenos o mezclas de tales polímeros. Estos co- o terpolímeros II no contienen monómeros de ácido carboxílico (o ésteres de los mismos). Éstos son poliolefinas. De estas, los polimerizados preferidos son
- 50 copolímeros estadísticos etileno-propileno con un contenido de etileno desde 1 hasta 10% en peso, preferiblemente 2.5 a 8% en peso, o

- copolímeros estadísticos propileno-butileno-1 con un contenido de butileno desde 2 hasta 25% en peso, preferiblemente 4 a 20% en peso, o
- terpolímeros estadísticos etileno-propileno-butileno-1 con un contenido etileno desde 1 hasta 10% en peso y un contenido butileno-1 desde 2 hasta 20% en peso, o
- 5 una mezcla o combinación de terpolímeros etileno-propileno-butileno-1 con copolímeros propileno-butileno-1 con un contenido de etileno de 0.1 a 7% en peso y un contenido de propileno desde 50 hasta 90% en peso, y un contenido butileno-1 desde 10 hasta 40% en peso. Los porcentajes en peso se refieren al peso del polímero respectivo.
- 10 [0069] Los co- y/o terpolímeros II descritos anteriormente que se usan en la capa de cubierta exterior, generalmente tienen un índice de flujo de fusión de 1.5 a 30 g/10 min, preferiblemente de 3 a 15 g/10 min. Su punto de fusión está en el intervalo desde 120 hasta 145 °C. La combinación de co y terpolímeros II descrita en lo precedente tiene un índice de flujo de fusión desde 5 hasta 9 g/10 min y un punto de fusión desde 120 hasta 150 °C. Todos los índices de flujo de fusión citados en lo precedente son medidos a 230 °C y bajo una carga de 21.6 N (DIN 53 735). Si es necesario, todos los polímeros de capa de cubierta descritos en lo precedente pueden romperse por la acción de peróxido o también oxidación térmica, en cuyo caso el factor de degradación está generalmente en un intervalo desde 1 hasta 15, preferiblemente 1 a 8.
- 15 [0070] Opcionalmente, los aditivos citados en lo precedente, tales como agentes antiestáticos, neutralizadores, lubricantes y/o estabilizantes, y si es aplicable agentes antibloqueo también, pueden ser incorporados a la capa de cubierta exterior. Los porcentajes en peso entonces se refieren correspondientemente al peso de la capa de cubierta exterior.
- 20 [0071] Agentes antibloqueo apropiados ya han sido descritos en el contexto de la capa de cubierta interior. Estos agentes antibloqueo también son apropiados para la capa de cubierta externa. La cantidad preferida de agentes antibloqueo en la capa de cubierta exterior está en el intervalo desde 0.1 hasta 2% en peso, preferiblemente 0.1 hasta 0.8 % en peso.
- 25 [0072] El espesor de la capa de cubierta exterior es generalmente mayor que 0.1 µm y está preferiblemente en el intervalo desde 0.1 hasta 5 µm, particularmente 0.3 hasta 2 µm.
- [0073] En una realización particularmente preferida, la superficie de la capa de cubierta exterior experimenta tratamiento de corona, plasma o llama. Este tratamiento mejora las propiedades de adherencia de la superficie de la película para decoración e impresión subsiguiente, es decir para asegurar la humectabilidad con y adherencia de tintas de impresión y otros dispositivos de decoración.
- 30 [0074] La película de poliolefina tiene una segunda capa intermedia libre de vacuola exterior IIa entre la capa de cubierta exterior y la capa base que contiene pigmento libre de vacuolas. El polímero para la segunda capa intermedia libre de vacuolas, exterior, es seleccionado de los polímeros de propileno descritos para la capa base. La capa intermedia exterior preferiblemente contiene 98–100% en peso de homopolímero de propileno. La capa(s) intermedia exterior puede contener los aditivos usualmente descritos para las capas individuales, tales como agentes antiestáticos, neutralizadores, lubricantes y/o estabilizantes. El espesor de esta capa intermedia exterior es 0.5–10 µm y está preferiblemente en el intervalo desde 1.0 hasta 6 µm, particularmente 1 a 4 µm.
- 35 [0075] La capa intermedia exterior no contiene rellenos de inicio-vacuola, y preferiblemente no pigmentos tales como TiO₂, y contribuye a un brillo alto en el lado exterior de la etiqueta opaca. Sorprendentemente, se encontró que los valores de brillo en el lado exterior según la invención solamente podrían ser logrados usando esta capa intermedia exterior sin materiales de relleno, es decir, sin pigmentos o rellenos de inicio de vacuolas, en combinación con la capa base libre de vacuolas. Como un resultado de esta estructura, los valores de brillo de la película según la invención están generalmente en un intervalo desde 50 hasta 90 (20 °C), preferiblemente desde 55 hasta 80.
- 40 [0076] Para realizaciones en las que es deseable que la etiqueta aparezca blanca (opacidad alta), la capa intermedia exterior puede incluir opcionalmente una pequeña cantidad de pigmento, particularmente TiO₂, por ejemplo en una cantidad de 0.5 a 5% en peso, siempre que las limitaciones sobre los valores de brillo sean aceptables en la aplicación final. En estas realizaciones, la fracción de homopolímero de propileno es reducida correspondientemente. Los valores de brillo de estas realizaciones con blancura particularmente alta están entonces en un intervalo desde 40 hasta 80, preferiblemente 45 a 70.
- 45 [0077] La opacidad y la blancura de la película según la invención varían entre las diversas realizaciones. La película puede parecer translúcida, opaca, o blanca-opaca. Las realizaciones que no contienen TiO₂ incorporado en cualquiera de sus capas parecen translúcidas a opacas, porque la translucidez es solamente reducida por las vacuolas en la capa intermedia interior. La opacidad y la blancura son incrementadas por TiO₂ adicional en la capa base y/o las capas
- 50

intermedias interior y exterior, así estas variantes preferidas son películas opacas con una translucidez (ASTM-D 1003-77) no mayor que 70%, preferiblemente no mayor que 50%.

5 [0078] La película según la invención es preferiblemente una película de cinco capas construida con una capa de cubierta exterior/capa intermedia exterior/capa base/capa intermedia interior/capa de cubierta interior. Esta disposición de capa puede incluir opcionalmente capas adicionales, que pueden ser interpuestas entre las capas intermedias respectivas y la capa base.

10 [0079] El espesor total de la película de etiqueta según la invención puede ser variado dentro de límites amplios y es determinado por su uso pretendido. Éste es preferiblemente espesor de 15 a 150 μm , particularmente 20 a 100 μm , y especialmente 25 a 90 μm . En este contexto, la capa base constituye aproximadamente 40 a 99%, preferiblemente 50 a 95%, del espesor de película global.

15 [0080] La invención además se relaciona con un proceso para producir la película de poliolefina según la invención, según el proceso de coextrusión que es conocido en sí mismo. En este proceso, las masas fundidas correspondientes a las capas individuales de la película son coextruidas simultáneamente y juntas a través de una boquilla plana, la película obtenida de esta manera es retirada sobre uno o más rodillos para permitir que se solidifique, la película de capa múltiple entonces se estira (se orienta), la película estirada es fijada térmicamente y si es aplicable la superficie de la misma se somete a tratamiento superficial de plasma, corona o llama.

20 [0081] Un estiramiento biaxial (orientación) es realizado secuencialmente o simultáneamente. El estiramiento secuencial usualmente ocurre en sucesión directa, en donde se prefiere el estiramiento biaxial secuencial en el cual el estiramiento es primero realizado longitudinalmente (en la dirección de la máquina) y después transversalmente (perpendicular a la dirección de la máquina).

25 [0082] En lo siguiente, el proceso de producción de película será descrito usando el ejemplo de extrusión de película plana con estiramiento secuencial subsiguiente. Como es usual en procesos de extrusión, en un primer paso los polímeros y las mezclas de polímeros de las capas individuales son comprimidos y licuados en un extrusor, en donde cualquier aditivo opcional puede haber sido ya incluido en los polímeros y mezclas de polímero. Las masas fundidas entonces son forzadas simultáneamente a través de una boquilla plana (matriz de hoja plana), y la película de capas múltiples que emerge es arrastrada sobre uno o más rodillos de extracción a una temperatura de 10 hasta 100 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente 10 a 50 $^{\circ}\text{C}$ de tal manera que se enfría y solidifica.

30 [0083] La película obtenida en esta manera entonces se estira longitudinal y transversalmente a la dirección de extrusión, lo cual orienta las cadenas moleculares. El estiramiento longitudinal se realiza preferiblemente a una temperatura desde 70 hasta 130 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente 80 hasta 110 $^{\circ}\text{C}$, usando dos rodillos corriendo a velocidades diferentes correspondiendo a la proporción de estiramiento deseada, y el estiramiento transversal se realiza preferiblemente a una temperatura desde 120 a 180 $^{\circ}\text{C}$ con un tensor apropiado. Las proporciones de estiramiento longitudinal están en el intervalo desde 3 a 8, preferiblemente 4 a 6, las proporciones de estiramiento transversal están en un intervalo desde 5 a 10, preferiblemente 7 a 9.

35 [0084] El proceso de estiramiento de película es seguido por fijación térmica (tratamiento con calor), en donde la película es mantenida a una temperatura de 100 a 160 $^{\circ}\text{C}$ durante aproximadamente 0.1 a 10 s. La hoja es entonces enrollada en la manera normal con un mecanismo de toma.

40 [0085] Después del estiramiento biaxial, una o ambas de las superficies de película es/son sujetas a uno de los métodos de tratamiento conocidos de corona, plasma o llama después del estiramiento biaxial. La intensidad de tratamiento está generalmente en el intervalo desde 35 hasta 50 mN/m, preferiblemente 37 a 45 mN/m.

45 [0086] Con tratamiento de corona, el proceso se realiza ventajosamente de tal manera que la película es alimentada entre dos elementos de conducción sirviendo como electrodos, y un voltaje, usualmente voltaje CA (aproximadamente 5 a 20 kV y 5 a 30 kHz), se aplica entre los electrodos, siendo el voltaje suficientemente alto para causar descargas de corona. Como resultado de estas descargas de corona el aire sobre la superficie de la película se torna ionizado y reacciona con las moléculas sobre la superficie de la película, creando depósitos polares en la matriz de polímero esencialmente no polar.

[0087] El tratamiento superficial tal como el tratamiento de corona puede realizarse sea inmediatamente durante la producción de la película de etiqueta o después, por ejemplo inmediatamente antes del proceso de etiquetado. En general el tratamiento superficial es preferiblemente realizado sobre el lado exterior de la etiqueta.

50 [0088] Según la invención, la película de etiqueta se usa en procesos de embutición profunda para etiquetar recipientes de plástico, en donde ningunos otros adhesivos o agentes de pegado, revestimientos o sustancias auxiliares similares necesitan aplicarse a la superficie interior en un paso de trabajo separado después de que la película ha sido producida. Tampoco es necesario grabar en relieve la superficie interna.

5 [0089] Los recipientes a etiquetar se hacen de polímero termoplástico y se forman a partir de paneles (llamados hojas) en el método de embutición profunda. Dependiendo de los requisitos impuestos al recipiente, los polímeros termoplásticos usados para crear el recipiente pueden ser por ejemplo polipropileno de densidad alta o baja (PP) o polietileno (HD-PE, LD-PE o LLD-PE) y en casos excepcionales también mezclas de tales polímeros. La forma de los recipientes no está sujeta a limitación alguna, siempre que los receptáculos en cuestión puedan ser producidos en un proceso de termoformación. Estos particularmente incluyen receptáculos en forma de copa y tazón.

10 [0090] Para aplicar la película de etiqueta de la invención a los recipientes, la etiqueta, que es usualmente impresa de antemano, se corta en forma y tamaño y se coloca en pilas antes de que el contenido se moldee. Las etiquetas son retiradas de la pila y colocadas en la forma individualmente y de tal manera que el lado exterior de la etiqueta, que ha sido previamente impreso generalmente, está en contacto con el molde y subsiguientemente forma el lado visible del recipiente. El interior de la etiqueta (capa de cubierta interior) se orienta hacia el recipiente. Cuando el recipiente es moldeado, es decir durante embutición profunda, la superficie interna de la etiqueta se une al recipiente por los efectos de presión y temperatura.

15 [0091] En procesos de embutición profunda apropiados, las películas gruesas de polímeros termoplásticos se someten a moldeado plástico a temperaturas elevadas y por aplicación de fuerzas neumáticas, o fuerzas mecánicas de herramientas de moldeado. El moldeado plástico con fuerzas neumáticas puede realizarse creando un vacío parcial (embutición profunda) o aplicando sobrepresión, es decir aire comprimido. Los procesos de este tipo son conocidos en la técnica anterior y son referidos como "termoformado". Los procesos y el diseño de los mismos son descritos individualmente por ejemplo en *Plastics Encyclopedia and Dictionary* de Rosato, páginas 755 a 766 cuyas descripciones se incluyen expresamente en la presente como referencia.

20 [0092] La formación plástica con los efectos de fuerzas neumáticas se realiza por ejemplo usando un vacío parcial en el cual la película a ser embutida de forma profunda ha sido usualmente preformada con una perforación superior. La película de etiqueta es colocada en el molde antes del proceso de embutición profunda real y la película de embutición profunda es colocada sobre ésta para crear un sello hermético para el artículo moldeado. Dependiendo de cuál es más apropiado, un vacío parcial o completo es creado alrededor del artículo moldeado. El diferencial de presión crea un efecto de succión sobre la película de embutición profunda. Un elemento de calentamiento se aplica a la superficie de la película y se calienta la película hasta que ésta se deforma hacia el artículo moldeado. En este proceso, la temperatura y las condiciones de presión baja se seleccionan de tal manera que la película se conforma a ras contra el artículo moldeado y la etiqueta insertada, y así se une con la etiqueta. Cuando el diferencial de presión ha sido eliminado y después de un período de enfriamiento, el recipiente de embutición profunda etiquetado puede ser retirado.

[0093] Los métodos de medición siguientes fueron usados para caracterizar las materias primas y las películas.

Índice de flujo de fusión

[0094] El índice de flujo de fusión de los polímeros de propileno se midió según DIN 53 735 bajo una carga de 2.16 kg y a 230 °C, y a 190 °C con una carga de 2.16 kg para polietilenos.

35 Puntos de fusión

[0095] Medición DSC, máximo de curva de fusión, velocidad de calentamiento 20 K/min

Densidad

[0096] La densidad es determinada según DIN 53 479, método A.

Determinación de la temperatura de inicio de sellado (SIT)

40 [0097] Dos tiras de película son cortadas y colocadas una sobre la otra en cada una de las capas de cubierta a ensayar. Muestras de sellado con calor (junta sellada 20 mm x 100 mm) son producidas con el dispositivo de sellado HSG/ETK de la compañía Brugger sellando las tiras superpuestas a diferentes temperaturas usando dos mordazas de sellado calentadas bajo una presión de sellado de 10 N/cm² y para una duración de sellado de 0.5 s. Tiras de ensayo de 15 mm de ancho son cortadas de las muestras selladas. La fuerza de pelado T de la unión sellada, es decir la fuerza requerida para separar las tiras de ensayo, se determina con ayuda de una máquina de ensayo de tensión a una velocidad de extracción de 200 mm/min en donde el plano de junta sellada forma un ángulo recto con la dirección de tracción. La temperatura de inicio de sellado es la temperatura a la que se alcanza una fuerza de pelado de junta de al menos 1.0 N/15 mm.

50 [0098] Para determinar la temperatura de inicio de sellado II de la capa de cubierta interior, una capa de cubierta interior es sellada con otra capa de cubierta interior, y el procedimiento se realiza de otra manera como antes.

5 [0099] Para los propósitos de la presente invención, la temperatura de inicio de sellado I de co- y terpolímeros I se entiende que es la temperatura de inicio de sellado que está presente en una película estirada biaxialmente con una capa base de polipropileno con una capa de cubierta de espesor de unas 1.5 μm consistiendo de 100% en peso del co- o terpolímero respectivo o la mezcla de los mismos. Para determinar este valor, la película no debe haber experimentado tratamiento superficial, puesto que esto puede influenciar el valor de temperatura de inicio de sellado I. La capa de cubierta tampoco debería contener ningún aditivo usual tal como agentes antibloqueo o lubricantes, puesto que estos también pueden influenciar la temperatura de inicio de sellado I. La determinación debería ser llevada a cabo con una capa de cubierta con un espesor mínimo generalmente entre 1 y 2 μm , tomando en cuenta fluctuaciones de espesor usuales. La propia temperatura de inicio de sellado I es determinada sobre esta película de referencia como se describe con detalle antes.

Medición de rugosidad

15 [0100] Para servir como la medición de rugosidad de la superficie interna de las películas, se midieron valores de rugosidad Rz de las películas en el método de perfil usando un Perthometer tipo S8P fabricado por Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen en base a DIN 4762, DIN ISO 4287, DIN-ISO 4288, Parte 1 y DIN 4777, también DIN 4772 y 4774. La cabeza de medición, un sistema de exploración de patín individual como se define en DIN 4772, fue equipada con una punta de exploración con un radio de 5 μm y un ángulo de flanco de 90° con una presión de contacto de 0.8 a 1.12 mN y un patín con un radio de 25 mm en la dirección de desplazamiento. El intervalo de medición vertical fue establecido en 62.5 μm , la sección de exploración a 5.6 mm, y el corte de filtro RC según DIN 4768/1 se estableció en 0.25 mm.

Brillo

20 [0101] El brillo fue determinado según DIN 67 530. El factor de reflexión se midió como una característica óptica de la superficie de una película. Con base en los estándares ASTM-D 523-78 e ISO 2813, el ángulo de incidencia se estableció en 20 °. Un haz de luz cae sobre la superficie de ensayo plana con el ángulo establecido de incidencia y es reflejado o dispersado por la superficie. Los rayos de luz que entonces caen sobre el receptor fotoeléctrico son visualizados como una variable eléctrica proporcional. El valor medido es adimensional y debe ser indicado junto con el ángulo de incidencia.

Opacidad y blancura

30 [0102] La opacidad y la blancura se determinan con ayuda del fotómetro de remisión eléctrica "ELREPHO" producido por Zeiss, Oberkochen (DE), iluminante estándar C, 2° observador. La opacidad es determinada según DIN 53 146. La blancura es definida como $WG = RY + 3RZ - 3RX$. $WG = \text{Blancura}$ RY, RZ, RX = factores de reflexión correspondientes con uso de filtro colorimétrico Y, Z y X. Un compacto de sulfato de bario (DIN 5033, Parte 9) es usado como el estándar blanco. Una descripción detallada se incluye por ejemplo en Hansl Loos "Farbmessung", Verlag Beruf y Schule, Itzehoe (1989).

Densidad

[0104] La densidad es determinada según DIN 53 479, Método A.

35 [0105] La invención será ahora explicada usando los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

40 [0106] Después del proceso de co-extrusión, una pre-película de cinco capas fue co-extruida a través de una boquilla de hoja plana. La pre-película fue retirada y solidificada en un rodillo de enfriamiento, después orientada longitudinal y transversalmente, y finalmente fijada con calor. La superficie de la capa de cubierta exterior fue pre-tratada en un proceso de corona para incrementar la tensión de superficie. La película de cinco capas tuvo una organización de capa consistiendo de capa de cubierta exterior/capa intermedia exterior/capa base/capa intermedia interior/capa de cubierta interior. La composición de las capas individuales de la película fue como sigue:

Capa de cubierta exterior (1.0 μm):

45 100% en peso Copolimerizado etileno-propileno con una fracción etileno de 4% en peso (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 135 °C; y un índice de flujo de fusión de 7.3 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735)

Capa intermedia exterior (4 μm):

100% en peso Homopolimerizado de propileno (PP) con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP), un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735)

Capa base (33 µm)

5 91.6% en peso Homopolimerizado de propileno (PP) con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP), un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735), y

.0% en peso TiO₂ con diámetro de partícula promedio de 0.1 a 0.3 µm.

.2% en peso Amina alifática terciaria como agente antiestático (Armostat 300)

10 0.2% en peso Amida de ácido erúxico como lubricante (ESA)

Capa intermedia interior (18 µm)

.0% en peso con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP), un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735)

% en peso Carbonato de calcio con diámetro de partícula promedio de 3.5 µm

15 Capa de cubierta interior (1.0 µm):

100% en peso Copolimerizado propileno-butileno con una fracción butileno de 30 Mol % (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 130 °C; y un índice de flujo de fusión de 5.0 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735).

20 [0107] Todas las capas de la película también contienen agentes neutralizadores y estabilizantes en las cantidades usuales.

[0108] Con detalle, las siguientes condiciones y temperaturas fueron seleccionadas para producción de la película:

Extrusión: Temperatura extrusión unos 250 °C

Rodillo de enfriamiento: Temperatura 25 °C,

Estiramiento longitudinal: T=120 °C

25 Estiramiento longitudinal Factor 5

Estiramiento Transversal T=150 °C

Estiramiento transversal Factor 8

Fijación con calor: Temperatura 133 °C

30 [0109] La superficie de la capa de cubierta exterior de la película experimentó tratamiento superficial de corona. La hoja tuvo una densidad de 0.85 g/cm³, y un espesor de 57 µm.

EJEMPLO 2

35 [0110] Una película fue producida como se describe en el ejemplo 1. En contraste con el ejemplo 1, la capa de cubierta interior contenía 70% en peso de copolimerizado butileno propileno del ejemplo 1 y 30 % en peso de polietileno (MDPE) con una densidad de 0.931 g/cm³ y un índice de flujo de fusión (190 °C y 50 N) de 0.8 g/10 min. El resto de la composición y las condiciones del proceso no cambiaron durante la producción de la película.

EJEMPLO 3

40 [0111] Una película fue producida como se describió en el ejemplo 2. En contraste con el ejemplo 2, la capa de cubierta interna contenía 70% en peso de copolimerizado etileno-propileno con una fracción etileno de 4% en peso (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 135 °C; y un índice de flujo de fusión de 7.3 g/10 min a 230 ° bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735) y 30% en peso del mismo polietileno. El resto de la composición y condiciones de proceso no cambiaron durante la producción de la película.

EJEMPLO DE COMPARACIÓN 1

5 [0112] Una película fue producida como se describió en el ejemplo 1. En contraste con el ejemplo 1, la capa intermedia interior no contenía carbonato de calcio y tenía un espesor de 7 μm . La fracción homopolímero de propileno fue aumentada correspondientemente. El resto de la composición y condiciones de proceso permanecieron sin cambio durante la producción de la película.

EJEMPLO DE COMPARACIÓN 2

10 [0113] Una película fue producida como se describió en el ejemplo 2. En contraste con el ejemplo 2, la capa intermedia interior no contenía carbonato de calcio y tenía un espesor de 7 μm . La fracción homopolímero de propileno fue incrementada correspondientemente. El resto de la composición y condiciones de proceso permanecieron sin cambio durante la producción de la película.

EJEMPLO DE COMPARACIÓN 3

15 [0115] Una película fue producida como se describió en el ejemplo 3. En contraste con el ejemplo 3, la capa intermedia interior no contenía carbonato de calcio y tenía un espesor de 7 μm . La fracción homopolímero de propileno fue incrementada correspondientemente. El resto de la composición y condiciones de proceso permanecieron sin cambio durante la producción de la película.

EJEMPLO DE COMPARACIÓN 4

[0115] Una película fue producida como se describió en el ejemplo 1. La composición de las capas individuales fue modificada como sigue:

Capa de cubierta exterior (1.0 μm):

20 100% en peso Copolimerizado etileno-propileno con una fracción etileno de 4% en peso (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 135 °C; y un índice de flujo de fusión de 7.3 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735)

Capa intermedia exterior (4 μm):

25 94% en peso Homopolimerizado propileno (PP) con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP), un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735), y

6% en peso Dióxido de titanio, diámetro de partícula promedio desde 0.1 hasta 0.3

Capa base

30 89.6% en peso Homopolimerizado de propileno (PP) con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP) y un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735), y

14% en peso Carbonato de calcio con diámetro de partícula promedio de 3.5 μm .

0.2% en peso Amina alifática terciaria como agente antiestático (Armostat 300)

0.2% en peso Amina alifática terciaria como agente antiestático (Armostat 300)

35 0.2% en peso Amida de ácido erúcido como lubricante (ESA)

Capa intermedia interior (6 μm)

100% en peso Homopolimerizado propileno con una fracción soluble en n-heptano de 4.5% en peso (con relación a 100% PP), un punto de fusión de 165 °C; un índice de flujo de fusión de 3.2 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735).

40 Capa de cubierta interior (2.5 μm):

70% en peso Copolimerizado Propileno-butileno con una fracción butileno de 30 Mol % (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 130 °C; y un índice de flujo de fusión de 5.0 g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735)

y

30% en peso Polietileno (HDPE) con una densidad de 0.931 g/cm³ e índice de flujo de fusión (190 °C y 50 N) de 0.8 g/10 min.

EJEMPLO DE COMPARACIÓN 5

5 [0116] Una película fue producida como se describe en la comparación de ejemplo 4. En contraste con la comparación de ejemplo 4 la capa de cubierta interior contenía 70% en peso de copolimerizado de etileno-propileno con una fracción etileno de 4% en peso (respecto al copolímero) y un punto de fusión de 135 °C; y un índice de flujo de fusión de 7.3g/10 min a 230 °C bajo carga de 2.16 kg (DIN 53 735) y 30% en peso de polietileno (HDPE) con una densidad de 0.931 g/cm³ y un índice de flujo de fusión de (190 °C y 50 N) de 0.8 g/10 min.

10

Nº	SIT II de capa cubierta interna	Rugosidad Rmax/Rz de interior	Adherencia al recipiente	Brillo de recipiente etiquetado	Ampollamiento
Ej. 1	70° C	5.45/4.12 µm	Muy bueno	Muy bueno	Ninguno
Ej. 2	100° C	7.45/6.15 µm	Muy bueno	Muy bueno	Ninguno
Ej. 3	118° C	9.66/7.47 µm	Bueno	Muy bueno	Ninguno
Comp. Ej. 1	78° C	0.85/066 µm	Muy bueno	Bueno	Pesado
Comp. Ej. 2	112° C	5.57/4.55 µm	Mínimo	---	----
Comp. Ej. 3	120° C	6.31/4.82 µm	Ninguno	---	----
Comp. Ej. 4	105° C	4.23/3.28 µm	Muy bueno	Piel de Naranja	Ninguno
Comp. Ej. 5	125° C	4.50/3.32 µm	Bueno	Piel de Naranja	Ligero

20

25

Uso según la invención

30 [0117] Las películas según los ejemplos y los ejemplos de comparación se usaron como películas de etiqueta en el proceso de embutición profunda de una copa ovalada. Para esto, las etiquetas fueron perforadas en la forma apropiada, los cortes fueron apilados y cargados en un cargador del sistema de embutición profunda. El sistema de embutición profunda fue equipado con una perforación superior como ayuda de moldeado. Las etiquetas fueron retiradas del cargador por succión y envueltas alrededor de un núcleo de molde. Preformada en esta manera, la etiqueta fue colocada en el molde vía el núcleo de molde y mantenida en su lugar por succión de vacío. La capa de cubierta impresa, exterior estuvo en contacto con el molde. La capa de cubierta interior estuvo orientada hacia el recipiente a moldear.

35 [0118] Una película de embutición profunda PP de espesor 600 µm fue calentada hasta su intervalo de deformabilidad plástica (>165°C) usando un radiador IR o calentador de contacto. La película de embutición profunda fue moldeada en una copa bajando el punzón superior y aplicando vacío al lado inferior y aire comprimido hacia el lado superior, uniéndose con la etiqueta insertada.

40 [0119] Los recipientes etiquetados fueron inspeccionados con respecto a adherencia y apariencia. Se reveló que las películas de los ejemplos de comparación exhibieron formación significativa de ampollas entre la película y la pared del recipiente, o que no se logró adherencia adecuada a la pared del recipiente, o que la apariencia del recipiente etiquetado fue gravemente deteriorada por piel de naranja.

[0120] Las películas de los ejemplos 1-3 exhibieron apariencia homogénea de la superficie de etiqueta sin formación de ampolla u otros defectos visibles, y buena adherencia de la etiqueta a la superficie del recipiente, y una impresión de brillo muy buena del recipiente etiquetado.

REIVINDICACIONES

- 1.- Uso de una película de poliolefina de capas múltiples orientada biaxialmente que comprende al menos cinco capas como etiqueta en embutición profunda, cuya película está construida de una capa base de polipropileno con una capa de cubierta interior y una exterior, y una capa intermedia interior y una exterior, **caracterizado porque**
- 5 I la capa base está libre de vacuolas, y
- Ila la capa intermedia exterior está libre de vacuolas y contiene al menos 95% en peso de polímero de propileno, cuyo polímero tiene un contenido de propileno de 98 a 100% en peso respecto al polímero de propileno, y
- IIIa puede aplicarse impresión a la capa de cubierta exterior, y
- 10 IIb la capa intermedia interior se construye esencialmente de polímero de propileno y contiene vacuolas, y
- IIIb la capa de cubierta interior se aplica a la superficie de la capa intermedia interior y es una capa de cubierta sellable, y tiene una temperatura de inicio de sellado $< 130^{\circ}\text{C}$.
- 2.- Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa de cubierta interior IIIb contiene 30 a $< 100\%$ en peso de un copolímero de propileno y/o un terpolímero de propileno.
- 15 3.- Uso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la capa base contiene TiO_2 .
- 4.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa intermedia exterior no contiene TiO_2 .
- 5.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la capa intermedia con vacuolas, interna tiene un espesor desde 12 hasta 25 μm .
- 20 6.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa de cubierta interior IIIb contiene $>95\%$ en peso de co- y terpolímeros I de unidades de propileno, etileno y/o butileno y la capa de cubierta interior tiene una temperatura II de inicio de sellado desde 70 hasta 115°C .
- 7.- Uso según la reivindicación 6, **caracterizado porque** la superficie de la capa de cubierta interior IIIb tiene una rugosidad Rz de 3 a 8 μm con un corte de 0.25 mm.
- 25 8.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa de cubierta interior IIIb contiene 40–95% en peso de co- y/o terpolímeros I de unidades de propileno, etileno y/o butileno y 5 a 60% en peso de un polímero incompatible, en donde las cifras de porcentaje en peso son relativas al peso de la capa de cubierta interior en cada caso y la capa de cubierta interior tiene una temperatura II de inicio de sellado desde >110 hasta $<130^{\circ}\text{C}$.
- 30 9.- Uso según la reivindicación 8, **caracterizado porque** la película sobre la superficie de la capa de cubierta interior IIIb tiene una rugosidad Rz de 7 a 12 μm con un corte de 0.25 mm.
- 10.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa de cubierta interior IIIb contiene 40–95% en peso de co- y/ terpolímeros I de unidades de propileno, etileno y/o butileno y 5 a 60% en peso de un polímero incompatible, en donde las cifras de porcentaje en peso son relativas al peso de la capa de cubierta interior en cada caso y la capa de cubierta interior tiene una temperatura II de inicio de sellado desde 70 hasta 110°C .
- 35 11.- Uso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la película en la superficie de la capa de cubierta interior IIIb tiene una rugosidad Rz de 6 a 10 μm con un corte de 0.25 mm.
- 12.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** el polímero incompatible es un polietileno, preferiblemente un HDPE o un MDPE.
- 40 13.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** el copolímero I es un copolímero propileno-butileno con un contenido de butileno desde 10 hasta 40% en peso.
- 14.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** la capa de cubierta interior IIIb tiene un espesor desde 0.5 hasta 3 μm .
- 15.- Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la densidad de la película está en un intervalo desde 0.7 hasta 0.9 g/cm^3 .

16.- Uso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la capa intermedia exterior contiene 0.5 hasta 5% en peso de TiO_2 .

5 17.- Un proceso para producir un recipiente etiquetado por embutición profunda en el cual una etiqueta cortada a medida de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 se coloca en un molde y una película gruesa que es procesable por embutición profunda es calentada por elementos calentadores hasta una temperatura a la que el polímero es deformable termoplásticamente y la película gruesa es subsiguientemente estirada en una forma neumáticamente o con la ayuda de una herramienta de moldeado, de manera que la película gruesa se conforma a la forma del molde y un recipiente es moldeado y la etiqueta insertada se aplica al mismo tiempo.

10 18.- El proceso según la reivindicación 17, caracterizado porque antes de su uso la superficie exterior de la etiqueta tiene un brillo en un intervalo de 50 a 90 a un ángulo de incidencia de 20° , y después de su aplicación al recipiente de embutición profunda el brillo sobre la superficie externa de la capa aplicada retiene 100 a 90% de su valor de brillo original.