(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 696 30 664 T2** 2004.10.07

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 787 581 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **696 30 664.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **96 113 070.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **14.08.1996**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **06.08.1997**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **12.11.2003**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.10.2004**

(51) Int Cl.[7]: **B32B 27/32**
B32B 27/20, B31D 1/02

(30) Unionspriorität:
3912896 **02.02.1996** **JP**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, DE, ES, FR, GB, IT, NL, SE

(73) Patentinhaber:
Yupo Corp., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
HOFFMANN · EITLE, 81925 München

(72) Erfinder:
Ohno, Akihiko, Kamisu-cho, Ibaraki, JP; Nishizawa, Takatoshi, Kamisu-cho, Ibaraki, JP; Shiina, Masaki, Kamisu-cho, Ibaraki, JP; Yasuda, Junichi, Chiyoda-ku, Tokyo, JP; Ikeno, Hajime, Yokkaichi-shi, Mie, JP; Shichijo, Keiko, Yokkaichi-shi, Mie, JP

(54) Bezeichnung: **In einer Form einzulegendes Etikett und Behälter mit diesem Etikett**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Etikett zur Verwendung beim Formen in einem Spritzgußwerkzeug, wobei das Etikett zu Beginn so in ein Formwerkzeug eingesetzt wird, daß die Seite des Etiketts, die mit der Formwerkzeugoberfläche in Kontakt steht, eine Drucksache (bzw. einen Aufdruck) enthält; und ein Vorformling eines geschmolzenen thermoplastischen Harzes in das Formwerkzeug eingeführt wird und durch Blasformen geformt wird oder eine geschmolzene thermoplastische Harzfolie durch Vakuumformen oder Luftdruckformen in der Form unter Bildung eines etikettierten Behälters geformt wird.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] Ein herkömmliches integrales Formungsverfahren zur Herstellung eines etikettierten Harzbehälters umfaßt zu Beginn Einsetzen eines Rohlings oder eines Etiketts in ein Formwerkzeug und danach Formen eines Behälters durch ein Spritzgießverfahren, durch Blasformen, Differenzdurckformen Schaumstofformen, usw. um den Behälter im Formwerkzeug zu dekorieren [siehe JP-A-58-69015 (der Ausdruck "JP-A", wie er hier verwendet wird, meint eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung"), JP-A-59-198149 und EP-A-254 923]. Solche bekannten "in-mold"-Etiketten ("in Formwerkzeug"-Etiketten bzw. Etiketten für Formwerkzeuge) umfassen mit Tiefdruck bedruckte Harzfilme, mit Mehrfarbendruck bedruckte synthetische Papiere [siehe z. B.

[0003] JP-B-2-7814 (der Ausdruck "JP-B", wie er hier verwendet wird, bezeichnet eine "geprüfte japanische Patentpublikation") und JP-A-2-84319) und im Tiefdruckverfahren bedruckte Alumniumetiketten, die eine Aluminiumfolie, welche auf ihrer Rückseite mit Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte und einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymer laminiert sind, umfassen.

[0004] Allerdings hat das Verfahren zur Herstellung von Behältern, die mit den vorstehend beschriebenen "in-mold"-Etiketten dekoriert sind, oder Rohlingen durch Formen im Formwerkzeug hat die folgenden Nachteile. Etiketten, die Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte als Heißklebeharz verwenden, zeigen eine unzureichende Adhäsion an Polypropylenbehältern und lösen sich vom Behälter ab, obgleich sie ausreichende Adhäsion an Behältern zeigen, die aus Polyethylen hoher Dichte hergestellt sind. Andererseits führt eine Verwendung eines Ethylen/Vinylacetat-Copolymers als Heißklebeharz zu einem erhöhten prozentualen Etikettenausschuß beim Etikettenstanzen, da die Etikettenfolie, die eine solche Heißklebeharzschicht enthält, ein schlechtes Stanzvermögen hat und führt zu Etiketten die Grate haben, obgleich die Etiketten, die ein solches Heißklebeharz verwenden eine verbesserte Adhäsion (bzw. Haftung) an Polypropylenhohlbehältern zeigen.

[0005] Weitere Nachteile der Etiketten des früher beschriebenen Standes der Technik sind: die Etikettenfolie (eine Folie des Etikettenmaterials, die gestanzt oder geschnitten werden kann, um so eine Vielzahl von Etiketten zu erhalten) hat eine schlechte Eignung für die Zuführung und Entfernung beim Drucken (Offset-, Flexo-, UV-Offset- oder Buchdruck) in einem Etikettenherstellungsverfahren und die Etiketten, die durch Schneiden oder Stanzen erhalten werden, leiden an einer Blockierung an ihren Schnittkanten oder neigen zu einer Blockierung, wenn sie gestapelt bzw. angehäuft werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0006] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines "in-mold"-Etiketts (bzw. eines Blasformetiketts), das ausreichende Haftung an einem Behälter zeigt, welcher entweder aus Polyethylen hoher Dichte oder Polypropylen hergestellt ist, das einfach aus einer Etikettenfolie ohne Bildung von Graten ausgestanzt werden kann und das einfach in ein Formwerkzeug eingeführt werden kann.

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein "in-mold"-Etikett (Etikett für ein Formwerkzeug) bereit, umfassend eine thermoplastische Harzfilmgrundschicht (I) (im nachfolgenden oft einfach "Grundschicht (I)" bezeichnet), die an ihrer Vorderseite eine Beschriftung (bzw. Drucksache) trägt, und eine auf der Rückseite der thermoplastischen Grundschicht (I) gebildete Heißklebeharzschicht (II) mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als dem des die therapeutische Harzfilmgrundschicht (I) bildenden Harzes aufweist, wobei das die Heißklebeharzschicht (II) bildende Harz als Hauptkomponente ein Ethylen/α-Olefin-Copolymer umfaßt, das erhalten wird durch Copolymerisation von 40 bis 98 Gew.-% Ethylen und von 60 bis 2 Gew.-% eines α-Olefins (so daß die Summe 100 Gew.-% ist) mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators.

[0008] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Behälters, der mit dem Etikett dekoriert ist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0009] **Fig.** 1 ist eine Querschnittsdarstellung eines "in-mold"-Etiketts (bzw. eines Etiketts für ein Formwerkzeug).
[0010] **Fig.** 2 ist eine vergrößerte Aufsicht des "in-mold"-Etiketts von **Fig.** 1, gesehen von der Rückseite, die die Resultate der Messung mit einem Oberflächenrauhigkeits-Meßgerät zeigt.
[0011] **Fig.** 3 ist eine vergrößerte Schnittdarstellung eines Teils des "in-mold"-Etiketts von **Fig.** 1.
[0012] **Fig.** 4 zeigt eine TREF-Kurve.
[0013] **Fig.** 5, 6, 7 und 8 sind Differential- und Integralelutionskurven.
[0014] **Fig.** 9 ist ein Fließdiagramm, das eine Apparatur zur Verwendung bei der Elutionsfraktionierung unter Temperaturerhöhung (temperature rising elution fractionation (TREF)) von Harzen (d. h. eine Kristallisationsfähigkeits-Fraktionierungsvorrichtung) darstellt.
[0015] Beschreibung der in der Figur verwendeten Bezugszeichen:

Bezugszeichenliste

1 Etikett
2 thermoplastische Harzfilmgrundschicht (I)
3 Drucksache (bzw. Beschriftung)
4 Heißklebeharzschicht (II)
5 Spitze des geprägten Musters
6 Tal des geprägten Musters

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0016] Struktur des "in-mold"-Etiketts (bzw. des Etiketts für ein Formwerkzeug) Nachfolgend wird das "in-mold"-Etikett der vorliegenden Erfindung detailliert beschrieben.
[0017] **Fig.** 1 ist eine Querschnittsdarstellung eines "in-mold"-Etiketts zum Blasformen. In der Figur bezeichnet das Bezugszeichen **1** das Etikett, **2** eine thermoplastische Harzfilmgrundschicht (I), **3** eine Drucksache (bzw. Beschriftung) und **4** eine Heißklebeharzschicht (II). wenn erwünscht und notwendig kann die Heißklebeharzschicht (II) geprägt sein, um eine Etikettenblasenbildung nach Aufbringung auf einen Behälter zu verhindern (siehe US-Patent 4 986 866 und JP-A-3-260689). Bezugszeichen **5** bezeichnet die Spitze eines geprägten Musters und **6** bezeichnet ein Tal desselben.
[0018] **Fig.** 2 ist eine Aufsicht des Etiketts, gesehen von der Seite der Heißklebeharzschicht **4** (von der Rückseite des Etiketts).
[0019] **Fig.** 3 ist eine vergrößerte Schnittdarstellung eines Teils des Etiketts.
[0020] **Fig.** 4, 5, 6, 7 und 8 sind Differential- und Integralelutionskurven.
[0021] **Fig.** 9 ist eine Kristallisationsvermögen-Fraktionierungsvorrichtung.

Filmgrundschicht (I)

[0022] Die Etikettengrundschicht (I) kann eine thermoplastische Harzschicht sein, wie sie herkömmlicherweise als Etikettengrundlage verwendet wird. Beispiele dafür umfassen einen Harzfilm mit einem Schmelzpunkt von 135 bis 264°C, z. B. Polypropylen, Polyethylen hoher Dichte, Poly(vinylchlorid), Poly(ethylenterephthalat) oder ein Polyamid; ein synthetisches Papier, das durch Dehnen eines Polypropylenfilms, der 8 bis 65 Gew.-% anorganischen Füllstoff enthält, erhalten wird und der im US-Patent 4 318 950 offenbart ist; ein beschichteter Film, der durch Beschichten des oben beschriebenen Harzfilmes oder des synthetischen Papiers mit einem Latex, der einen anorganischen Füllstoff enthält (Beschichtungsmaterial) erhalten wird; eine Grundlage, die eine durch Dampf abgeschiedene Aluminiumschicht, gebildet auf einem der oben beschriebenen Filme, umfaßt; und ein Laminat aus irgendeinem der oben beschriebenen Filme mit einer Aluminiumfolie.
[0023] Bevorzugt unter solchen Beispielen für die Grundschicht (I) ist unter dem Gesichtspunkten der Bedruckbarkeit, der Eignung zur Etikettenzuführung in Formwerkzeuge und der Verhinderung einer thermischen Schrumpfung ein mikroporöses Harzfilmlaminat, umfassend eine biaxial gedehnte Filmgrundschicht (A), umfassend von 5 bis 30 Gew.-% feine anorganische Partikel, 3 bis 20 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 92 bis 50 Gew.-% Polypropylenharz, eine papierartige Schicht (B), die aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feine anorganische Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz besteht, und eine papierartige Schicht (C), die aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feiner anorganischer Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz, besteht.
[0024] Die papierartige Schicht (B) ist auf eine Seite der Grundschicht (A) laminiert und die papierartige

Schicht (C) ist auf die Grundschicht (A) auf der der papierartigen Schicht (B) gegenüberliegenden Seite laminiert.

[0025] Die Dicke der Grundschicht (A) ist vorzugsweise 30 bis 150 μm und die Dicke der Papierschicht (B) und (C) ist jeweils 0,5 bis 40 μm.

[0026] Bevorzugte Beispiele für die Grundschicht (I) umfassen außerdem einen Grundschichtfilm mit einer Schicht zur Dichteregulierung, die zwischen der oben beschriebenen Grundschicht (A) und der papierartigen Schicht (B) ausgebildet ist. Spezifischerweise ist dieser Typ einer Grundschicht z. B. ein mikroporöses Harzfilmlaminat, umfassend eine biaxial gedehnte Filmgrundschicht (A), umfassend 5 bis 30 Gew.-% feine anorganische Partikel, 3 bis 20 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 92 bis 50 Gew.-% Polypropylenharz, eine papierartige Schicht (C), die aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feine anorganische Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz, besteht, eine Zwischenschicht (D), die auf die Grundschicht (A) auf der Seite, die der papierartigen Schicht (C) gegenüberliegt, laminiert ist und aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feiner anorganischer Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz besteht, und eine papierartige Schicht (B), die aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feine anorganische Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz, besteht. Die papierartige Schicht (B) ist auf die Zwischenschicht (D) laminiert und unterscheidet sich von der Zwischenschicht (D) bezüglich des Gehalts der feinen anorganischen Partikel.

[0027] Die papierartige Schicht (B), enthält 3 bis 35 Gew.-% feinere anorganische Partikel als die in der Zwischenschicht (D).

[0028] Diese beiden Typen von mikroporösen gedehnten Harzfilmlaminaten, d. h. mit oder ohne Zwischenschicht (D), haben eine Dichte von 0,65 bis 1,02 g/cm^3 und eine Porosität von 5 bis 55%, vorzugsweise 15 bis 45%. In diesen mikroporösen gedehnten Harzfilmlaminaten (I) wird eine Drucksache (bzw. Beschriftung) auf der Seite der papierartigen Schicht (B) ausgebildet und eine Heißklebeharzschicht (II) wird auf der Seite der papierartigen Schicht (C) ausgebildet.

[0029] Die Dicke der Grundschicht (I) ist 20 bis 200 μm, vorzugsweise 40 bis 150 μm.

Heißklebeharzschicht (II)

[0030] Die Heißklebeharzschicht (II) umfaßt als Hauptkomponente ein Ethylen/α-Olefin-Copolymer, das erhalten wird durch Copolymerisation von 40 bis 98 Gew.-% Ethylen und von 60 bis 2 Gew.-% eines α-Olefins (insgesamt 100 Gew.-%) mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators.

[0031] Dieses Ethylen/α-Olefin-Copolymer erfüllt vorzugsweise die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1), (2) und (3):

(1) es hat eine MFR (Schmelzflußrate; 190°C, 2,16 kg Last) von 2 bis 30 g/10 min;

(2) es hat eine Dichte von 0,860 bis 0,935 g/cm^3 und

(3) bei einer Elutionsfraktionierung mit steigender Temperatur (temperature rising elution fractionation (TREF)) liefert es eine Elutionskurve, die einen Peak aufweist, wobei die Peaktemperatur bei 20 bis 85°C liegt und der Wert H/W, wobei H die Höhe des Peaks und W die Breite des Peaks bei halber Höhe sind, 1 bis 3 beträgt, was anzeigt, daß das Copolymer im wesentlichen eine oder mehrere Komponenten enthält, die bei einer von der Peak-Elutionstemperatur verschiedenen Temperatur eluiert werden.

[0032] Ein speziell bevorzugtes Material für die Heißklebeharzschicht (II) ist eine Harzzusammensetzung, umfassend:

(a) von 50 bis 90 Gew.-% Ethylen/α-Olefin-Copolymer, das die oben beschriebenen Eigenschaftsanforderungen (1), (2) und (3) erfüllt, und

(b) 50 bis 10 Gew.-% (so daß die Summe 100 Gew.-% ist) Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte, welches die folgenden Eigenschaftsanforderungen (1'), (2'), (3') und (4') erfüllt:

(1') es weist eine MFR (JIS K7210; 190°C, 2,16 kg) von 0,1 bis 20 g/10 min auf;

(2') es weist eine Dichte (JIS K7112) von 0,915 bis 0,93 g/cm^3 auf;

(3') es weist einen Erinnerungseffekt (ME) von 1,6 bis 3 auf und

(4') es weist eine Schmelzspannung (MT) von 1,5 g bis 15 g auf.

[0033] Das Ethylen/α-Olefin-Copolymer von Ingrediens (a), das zum Typ eines linearen Polyethylens niedriger Dichte gehört, wird durch Copolymerisieren eine Hauptteils aus Ethylen und einem geringeren Anteil eines α-Olefins unter Verwendung eines Metallocen-Katalysator erhalten. Beispiele für den Katalysator umfassen Metallocen/Aluminoxan-Katalysatoren und Katalysatoren, die eine Kombination einer Metallocen-Verbindung (z. B. die, die in der internationalen Publikation WO 92/01723 offenbart ist) und eine Verbindung der Formel ML_x (nachfolgend beschrieben), die mit der Metallocen-Verbindung unter Überführung einer derartigen Verbin-

dung in ein stabiles Anion reagiert, umfassen.

[0034] Ethylen wird in einer Verhältnismenge von 40 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise von 50 bis 95 Gew.-% und am vorteilhaftesten von 70 bis 93 Gew.-% verwendet, wobei der Rest α-Olefin ist, um so insgesamt 100 Gew.-% zu ergeben.

[0035] Beispiele für das α-Olefin mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen, das mit Ethylen copolymerisiert wird, umfassen Propylen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Hepten, 4-Methylpenten-1, 4-Methylhexen-1, 4,4-Dimethylpenten-1 und Octadecen. Unter diesen sind 1-Hexen, 1-Octen, 1-Hepten und 4-Methylpenten-1 bevorzugt.

[0036] Das α-Olefin wird in einer Verhältnismenge von 2 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 50 Gew.-% und am bevorzugtesten von 7 bis 30 Gew.-% verwendet.

[0037] Beispiele für den Metallocen-Katalysator umfassen ferner Metallocen-Verbindungen, die durch die folgende Formel dargestellt werden:

ML_x

[0038] In der Formel ist M ein Übergangsmetall, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta und Cr; ist jedes L ein Ligand, der koordinativ an das Übergangsmetall angelagert ist, wobei mindestens einer davon ein Ligand ist, der ein Cyclopentadienyl-Gerüst hat, wobei der Ausgleich (wenn überhaupt) eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine Trialkylsilyl-Gruppe, eine SO_3R-Gruppe (worin R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und gegebenenfalls mit z. B. einem Halogen substituiert ist), ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom ist; und x die Wertigkeit des Übergangsmetalls ist.

[0039] Beispiele für den Liganden, der ein Cyclopentadienyl-Gerüst hat, umfassen eine Cyclopentadienyl-Gruppe, Alkylsubstituierte Cyclopentadienyl-Gruppen, z. B. Methylcyclopentadienyl, Dimethylcyclopentadienyl, Trimethylcyclopentadienyl, Tetramethylcyclopentadienyl, Pentaamethylcyclopentadienyl, Ethylcyclopentadienyl, Methylethylcyclopentadienyl, Propylcyclopentadienyl, Methylpropylcyclopentadienyl, Butylcyclopentadienyl, Methylbutylcyclopentadienyl und Hexylcyclopentadienyl; eine Indenyl-Gruppe; eine 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl-Gruppe und einer Fluorenyl-Gruppe. Diese Gruppen können mit einem Halogenatom, z. B. F, Cl und Br, einer Trialkylsilyl-Gruppe usw., substituiert sein.

[0040] Unter diesen Liganden, die koordinativ an das Übergangsmetall angelagert sind, sind Alkyl-substituierte Cyclopentadienyl-Gruppen besonders bevorzugt. Wenn die Verbindungen, die durch die oben beschriebene allgemeine Formel dargestellt werden, zwei oder mehr Gruppen, die jeweils ein Cyclopentadienyl-Gerüst haben, aufweisen, können zwei dieser Gruppen durch eine Alkylen-Gruppe, z. B. Ethylen oder Propylen, eine substituierte Alkylen-Gruppe, z. B. Isopropyliden oder Diphenylmethylen, eine Silylen-Gruppe, eine substituierte Silylen-Gruppe, z. B. Dimethylsilylen, Diphenylsilylen oder Methylphenylsilylen, aneinander gebunden sein.

[0041] Beispiele für die anderen Liganden als die Liganden mit einem Cyclopentadienyl-Gerüst umfassen die folgenden. Beispiele für die Kohlenwasserstoff-Gruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen umfassen Alkyl-Gruppen, Cycloalkyl-Gruppen, Aryl-Gruppen und Aralkyl-Gruppen. Beispiele für Alkyl-Gruppen umfassen Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und Butyl. Beispiele für Cycloalkyl-Gruppen umfassen Cyclopentyl und Cyclohexyl. Beispiele für die Aryl-Gruppen umfassen Phenyl und Tolyl. Beispiele für die Aralkyl-Gruppen umfassen Benzyl und Neophyl. Beispiele für die Alkoxy-Gruppen umfassen Methoxy, Ethoxy und Butoxy. Beispiele für Aryloxy-Gruppen umfassen Phenoxy. Beispiele für das Halogen umfassen Fluor, Chlor, Brom und Iod.

[0042] Beispiele für den Liganden, der durch SO_3R dargestellt wird, umfassen eine p-Toluolsulfonat-Gruppe, eine Methansulfonat-Gruppe und eine Trifluormethansulfonat-Gruppe.

[0043] Die oben beschriebenen Metallocen-Verbindungen, die mindestens einen Liganden, welcher ein Cyclopentadienyl-Gerüst hat, enthalten, können spezifischer durch die folgende Formel dargestellt werden, wenn das Übergangsmetall eine Valenz von z. B. 4 hat.

$R^2_kR^3_lR^4_mR^5_nM$

in der Formel ist M das Übergangsmetall, wie es früher beschrieben wurde; ist R^2 eine Gruppe (Ligand) mit einem Cyclopentadienyl-Gerüst, wie er früher beschrieben wurde; sind R^3, R^4 und R^5 jeweils eine Gruppe, die ein Cyclopentadienyl-Gerüst hat, wie sie früher beschrieben wurde, oder ein Alkyl-Gruppe, eine Cycloalkyl-Gruppe eine Aryl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine Trialkylsilyl-Gruppe, eine SO_3R-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom, wie sie früher beschrieben wurden; ist k eine ganz Zahl von 1 oder größer und es gilt $k + l + m + n = 4$.

[0044] Bevorzugte Metallocen-Verbindungen zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung werden durch die obige Formel $R^2_kR^3_lR^4_mR^5_nM$ dargestellt, worin mindestens zwei der Reste R^2, R^3, R^4 und R^5, d. h. R^2 und R^3, jeweils eine Gruppe (Ligand) mit einem Cyclopentadienyl-Gerüst sind. Diese Gruppen, die ein Cyclopen-

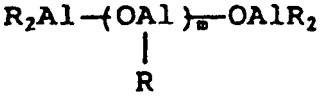
tadienyl-Gerüst haben, können durch eine Alkylen-Gruppe, z. B. Ethylen oder Propylen, eine substituierte Alkylen-Gruppe, z. B. Isopropyliden oder Diphenylmethylen, eine Silylen-Gruppe, eine substituierte Silylen-Gruppe, z. B. Dimethylsilylen, Diphenylsilylen oder Methylphenylsilylen oder eine andere Gruppe aneinander gebunden sein. R^4 und R^5 sind jeweils eine Gruppe mit einem Cyclopentadienyl-Gerüst oder eine Alkyl-Gruppe, eine Cycloalkyl-Gruppe, eine Aryl-Gruppe, eine Aralkyl-Gruppe, eine Alkoxy-Gruppe, eine Aryloxy-Gruppe, eine Trialkylsilyl-Gruppe, SO_3R, ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom.

[0045] Spezifische Beispiele für Übergangsmetall-Verbindungen, worin M Zirkonium ist, umfassen Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdibromid, Bis(indenyl)zirkoniumbis(-toluolsulfonat), Bis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdibromid, Ethylenbis(indenyl)dimethylzirkonium, Ethylenbis(indenyl)diphenylzirkonium, Ethylenbis(indenyl)methylzirkoniummonochlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumbis(methansulfonat), Ethylenbis(indenyl)zirkoniumbis(p-toluolsulfonat), Ethylenbis(indenyl)zirkoniumbis(trifluormethansulfonat), Ethylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienylfluorenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropyliden(cyclopentadienylmethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(dimethylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(indenyl)zirkoniumbis(trifluormethansulfonat), Dimethylsilylenbis(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilylenbis(cyclopentadienylfluorenyl)-zirkoniumdichlorid, Diphenylsilylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdibromid, Bis(cyclopentadienyl)methylzirkoniummonochlorid, Bis(cyclopentadienyl)ethylzirkoniummonochlorid, Bis(cyclopentadienyl)cyclohexylzirkoniummonochlorid, Bis(cyclopentadienyl)phenylzirkoniummonochlorid, Bis(cyclopentadienyl)benzylzirkoniummonochlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniummonochloridmonohydrid, Bis(cyclopentadienyl)methylzirkoniummonohydrid, Bis(cyclopentadienyl)dimethylzirkonium, Bis(cyclopentadienyl)diphenylzirkonium, Bis(cyclopentadienyl)dibenzylzirkonium, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniummethoxychlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumethoxychlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumbis(methansulfonat), Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumbis(p-toluolsulfonat), Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumbis(trifluormethansulfonat), Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumethoxychlorid, Bis(dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumbis-(trifluormethansulfonat), Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(propylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylpropylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(butycyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylvutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylbutylcyclopentadienyl)zirkoniumbis(methansulfonat), Bis(trimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(hexylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid.

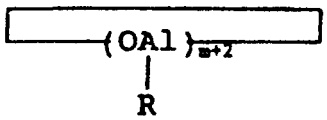
[0046] In den oben aufgelisteten Verbindungen umfassen die disubstituierten Cyclopentadienyl-Ringe 1,2-substituierte und 1,3-substituierte Ringe, während die trisubstituierten Cyclopentadienyl-Ringe 1,2,3-substituierte und 1,2,4-substituierte Ringe umfassen. Die Alkyl-Gruppen, z. B. Propyl und Butyl, umfassen n-, i-, sek-, tert- und andere Isomere.

[0047] Auch verwendbar sind Verbindungen, die dieselben Strukturen wie die oben aufgezählten Zirkonium-Verbindungen haben, außer daß das Zirkoniumatom durch ein Titan-, Hafnium-, Vanadium-, Niob-, Tantal- oder Chromatom ersetzt ist. Alle diese Verbindungen können einzeln oder als Kombination aus zwei oder mehreren dieser eingesetzt werden. Sie können vor einer Verwendung mit einem Kohlenstoff oder einem halogenierten Kohlenwasserstoff verdünnt werden. In der vorliegenden Erfindung ist die Metallocen-Verbindung vorzugsweise eine Zirkonocen-Verbindung, in der Zentralatom Zirkonium ist und die mindestens zwei Liganden hat, die jeweils ein Cyclopentadienyl-Gerüst haben.

[0048] Beispiele für das in Kombination mit der Metallocen-Verbindung eingesetzte Aluminoxan umfassen Aluminoxane, die durch die allgemeinen Formeln (1) und (2) dargestellt werden.



(1)



(2)

[0049] In den Formeln (1) und (2) ist R eine Kohlenwasserstoff-Gruppe, z. B. Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und bevorzugter Methyl; m ist eine ganze Zahl von 2 oder größer, vorzugsweise von 5 bis 40.

[0050] Das Aluminoxan kann gemischte Alkyloxyaluminium-Einheiten umfassen, die aus einer oder mehreren Alkyloxyaluminium-Einheiten, die durch die Formel ($OAl(R^1)$) dargestellt werden, und eine oder mehrere Alkyloxyaluminium-Einheiten, die durch die Formel ($OAl(R^2)$) dargestellt werden, umfassen, worin R^1 und R^2 jeweils eine Kohlenwasserstoff-Gruppe sind; Beispiele für diese sind dieselben wie die, die bezüglich R gegeben wurden, vorausgesetzt, daß R^1 und R^2 unterschiedliche Gruppen darstellen. In diesem Fall umfaßt Aluminoxan wünschenswerterweise gemischte Alkyloxaluminium-Einheiten, die eine oder mehrere Methyloxyaluminium-Einheiten ($OAl(CH_3)$) in einer Menge von 30 mol-% oder größer, vorzugsweise 50 mol-% oder größer, speziell bevorzugt 70 mol-% oder größer enthalten.

[0051] Zur Herstellung eines solchen Aluminoxans können z. B. die folgenden Verfahren verwendet werden.

(1) Ein Verfahren, in dem eine Organoaluminium-Verbindung, z. B. ein Trialkylaluminium, zu einer Suspension einer Verbindung, die adsorbiertes Wasser hat, oder eines Salzes, das Kristallisationswasser hat, z. B. Magnesiumchloridhydrat, Kupfersulfathydrat, Aluminiumsulfathydrat, Nickelsulfathydrat oder Cerchloridhydrat, in einem Kohlenwasserstoff-Medium gegeben wird, um dadurch die Organoaluminium-Verbindung mit dem Wasser umzusetzen.

(2) Ein Verfahren, bei dem eine Organoaluminium-Verbindung, z. B. ein Trialkylaluminium, direkt mit Wasser in verschiedenen Medien, z. B. Benzol, Toluol, Ethylether oder Tetrahydrofuran, umgesetzt wird.

(3) Ein Verfahren, in dem eine Organoaluminium-Verbindung, z. B. ein Trialkylaluminium, mit einer Organozinn-Verbindung, z. B. Dimethylzinnoxid oder Dibutylzinnoxid, in verschiedenen Medien, z. B. Decan, Benzol oder Toluol, umgesetzt wird.

[0052] Von diesen Verfahren wird vorzugsweise das Verfahren (**1**) verwendet. Das Aluminoxan kann eine geringe Menge an anderen metallorganischen Ingredienzien als Aluminium-Verbindungen enthalten. Nachdem das Lösungsmittel oder die nichtumgesetzte Organoaluminium-Verbindung durch Destillation aus der gewonnenen Aluminoxan-Lösung entfernt wurde, kann das Aluminoxan in einem Lösungsmittel, z. B. einem Kohlenwasserstoff oder halogenierten Kohlenwasserstoff, wieder aufgelöst werden.

[0053] Beispiele für die Organoaluminium-Verbindung, die zur Herstellung eines Aluminoxans verwendet wird, umfassen Trialkylaluminium-Verbindungen, z. B. Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tripropylaluminium, Triisopropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Triisobutylaluminium, Tri-sek-butylaluminium, Tri-tert-butylaluminium, Tripentylaluminium, Trihexylaluminium, Trioctylaluminium und Tridecylaluminium; Tricycloalkylaluminium, z. B. Tricyclohexylaluminium und Tricyclooctylaluminium; Dialkylaluminiumhalogenide, z. B. Dimethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminiumbromid und Diisobutylaluminiumchlorid; Dialkylaluminiumhydride, z. B. Diethylaluminiumhydrid und Diisobutylaluminiumhydrid; Dialkylaluminiumalkoxide, z. B. Dimethylaluminiummethoxid und Diethylaluminiumethoxid; und Dialkylaluminiumaryloxide, z. B. Diethylaluminiumphenoxid.

[0054] Auch verwendbar als die Organoaluminium-Verbindung sind Isoprenylaluminium-Verbindungen, die durch die folgende Formel dargestellt werden.

$$(i\text{-}C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$$

[0055] In der Formel sind x, y und z jeweils eine positive Zahl und $z \geq 2x$.

[0056] Unter den oben aufgelisteten Organoaluminium-Verbindungen sind Trialkylaluminium-Verbindungen besonders bevorzugt.

[0057] Die oben genannten Organoaluminium-Verbindungen können entweder einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

[0058] Beispiele für das Lösungsmittel oder das Medium, das zur Herstellung eines Aluminoxans verwendet wird, umfassen aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Cumen und Cymen; aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Dodecan, Hexadecan und Octadecen; alicyclische Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclopentan, Cyclohexan, Cyclooctan und Methylcyclopentan; Erdölfraktionen, z. B. Benzin, Kerosin und Gasöl; Halogenide, insbesondere Chloride und Bromide der oben genannten aromatischen, aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffe; und Ether, z. B. Ethylether und Tetrahydrofuran. Unter diesen sind aromatische Kohlenwasserstoffe besonders bevorzugt.

[0059] Das Verhältnis des im Aluminoxan enthaltenen Aluminiums zu dem gesamten Metall, das in Metallocen enthalten ist, ist etwa 0,5 : 1 bis 10 000 : 1, vorzugsweise etwa 5 : 1 bis 1 000 : 1.

[0060] Die Verbindung, die mit einer Metallocen-Verbindung zur Umwandlung der Verbindung in ein stabiles Anion reagiert, ist entweder eine ionische Verbindung, die aus einem Kation und einem Anion gebildet wird, oder eine elektrophile Verbindung. Bei Reaktion mit der Metallocen-Verbindung geht die ionische oder elektrophile Verbindung in ein stabiles Ion über, um eine aktive Spezies zu bilden, die eine Polymerisation katalysiert.

[0061] Spezifischerweise wird die ionische Verbindung durch die folgende Formel dargestellt.

$$[Q]^{m+}[Y]^{m-}$$

[0062] In der Formel ist Q die Kationen-Komponente der ionischen Verbindung; Beispiele dafür umfassen ein Carbonium-Kation, ein Tropylium-Kation, ein Ammonium-Kation, ein Oxonium-Kation, ein Sulfonium-Kation und ein Phosphonium-Kation. Beispiele für die Kationen-Komponente umfassen ferner metallische oder metallorganische Kationen, die selbst gegenüber einer Reduktion empfindlich sind.

[0063] Diese Kationen sind Kationen, die fähig sind, Protonen zu liefern, wie z. B. die, die in JP-W-1-501950 offenbart sind (der Ausdruck "JP-W", wie er hier verwendet wird, bezeichnet eine "ungeprüfte veröffentlichte japanische Patentanmeldung, basierend auf einer internationalen Patentanmeldung), oder können Kationen sein, die keine Protonen liefern. Spezifische Beispiele für solche Kationen umfassen Triphenylcarbonium-, Diphenylcarbonium-, Cyclopheptatrienium-, Indenium-, Triethylammonium-, Tripropylammonium-, Tributylammonium-, N,N-Dimethylanilinium-, Dipropylammonium-, Dicyclohexylammonium-, Triphenylphosphonium-Trimethylphosphonium-, Tri(dimethylphenyl)phosphonium-, Tri(methylphenyl)phosphonium-, Triphenylsulfonium-, Triphenyloxonium-, Triethyloxonium-, Pyrylium-Ion, Silber-Ion, Gold-Ion, Platin-Ion, Palladium-Ion, Quecksilber-Ion und Ferrocenium-Ion.

[0064] Y ist die Anionen-Komponente der ionischen Verbindung. Sie geht bei Reaktion mit einer Metallocen-Verbindung in ein stabiles Anion über. Beispiele für das Anion umfassen Organoborverbindungs-Anionen, Organoaluminiumverbindungs-Anionen, Organogalliumverbindungs-Anionen, Organoarsenverbindungs-Anionen und Organoantimonverbindungs-Anionen. Spezifische Beispiel dafür umfassen Tetraphenylbor, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)bor, Tetrakis(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)bor, Tetrakis(pentafluorphenyl)bor, Tetraphenylaluminium, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)aluminium, Tetrakis(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)aluminium, Tetrakis(pentafluorphenyl)aluminium, Tetraphenylgallium, Tetrakis(3,4,5-trifluorphenyl)gallium, Tetrakis(3,5-di(trifluormethyl)phenyl)gallium, Tetrakis(3,5-di(t-butyl)phenyl)gallium, Tetrakis(pentafluorphenyl)gallium, Tetraphenylphosphor, Tetrakis(pentafluorphenyl)phosphor, Tetraphenylarsen, Tetrakis(pentafluorphenyl)arsen, Tetraphenylantimon, Tetrakis(pentafluorphenyl)antimon, Dicaborat, Undecaborat, Carbadodecaborat und Decachlordecaborat.

[0065] m ist eine Kardinalzahl, z. B. 1, 2, 3, 4, usw., des Ionenwerts von Q und Y.

[0066] Die elektrophile Verbindung ist eine Verbindung, die als Lewissäure bekannt ist und sie reagiert mit einer Metallocen-Verbindung unter Überführung der elektrophilen Verbindung in ein stabiles Anion und Bildung einer aktiven Spezies, die eine Polymerisation katalysiert. Beispiele der elektrophilen Verbindung umfassen verschiedene Metallhalogenid-Verbindungen und Metalloxide, die als feste Säuren bekannt sind. Spezifische Beispiele dafür umfassen Magnesiumhalogenide, z. B. $MgCl_2$ und anorganische Verbindungen, die als Lewissäuren bekannt sind.

[0067] Beispiele für Polymerisationsverfahren, die hier einsetzbar sind, umfassen Dampfphasenpolymerisation, Aufschlämmungspolymerisation, Lösungspolymerisation und ionische Hochdruckpolymerisation. Von diesen sind die Lösungspolymerisation und die ionische Hochdruckpolymerisation bevorzugt. Insbesondere das ionische Hochdruckpolymerisationsverfahren wird vorzugsweise zur Polymerproduktion eingesetzt.

[0068] Beispiele für dieses ionische Hochdruckpolymerisationsverfahren umfassen das kontinuierliche Verfahren zur Ethylen-Polymerproduktion, das in JP-A-56-18607 und JP-A-58-225106 beschrieben ist, wobei die Polymerisation unter den Reaktionsbedingungen eines Drucks von 100 kg/cm^2 oder höher, vorzugsweise von 200 bis 2 000 kg/cm^2 und einer Temperatur von 125°C oder höher, vorzugsweise 130 bis 250°C und bevorzugter 150 bis 200°C durchgeführt wird.

[0069] Unter den Ethylen/α-Olefin-Copolymeren, die mit solchen Metallocen-Katalysatoren erhalten werden, ist ein Ethylen/α-Olefin-Copolymer, das mit einem Katalysator erhalten wird, der eine Kombination aus einer Metallocen-Verbindung und einer ionischen Verbindung, die durch die früher beschriebene Formel

$$[Q]^{m+}[Y)^{n-}$$

dargestellt wird, und das die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1) bis (3) erfüllt und das außerdem vorzugsweise die Eigenschaftserfordernisse (4) und (5) erfüllt.

(1) MFR

[0070] Das Copolymer weist eine MFR (Schmelzflußrate), gemessen gemäß JIS K7210, von 2 bis 30 g/10 min, vorzugsweise 5 bis 25 g/10 min, bevorzugter 10 bis 22 g/10 min und am vorteilhaftesten von 13 bis 20 g/10 min auf.

[0071] Copolymere mit einer MFR, die höher als die Obergrenze ist, zeigen eine instabile Filmbildung, während Copolymere, die eine MFR haben, die niedriger als die Untergrenze ist, an einem Filmreißen während des Formens leiden.

(2) Dichte

[0072] Das Copolymer muß eine Dichte, gemessen gemäß JIS K7112, von 0,860 bis 0,935 g/cm^3, vorzugsweise von 0,87 bis 0,92 g/cm^3, bevorzugter von 0,88 bis 0,913 g/cm^3 und am bevorzugtesten von 0,89 bis 0,91 g/cm^3 aufweisen.
[0073] Copolymere mit einer Dichte, die höher als die Obergrenze ist, haben eine schlechte Heißsiegelfähigkeit (bzw. Heißklebevermögen) bei niedriger Temperatur, während Copolymere mit einer zu niedrigen Dichte Filme ergeben, die eine Oberflächenklebrigkeit aufweisen und unfähig sind, der praktischen Verwendung zugeführt zu werden. Die Untergrenze der Dichte ist üblicherweise etwa 0,86 g/cm^3.

(3) Peak-Temperatur der Elutionskurve, erhalten bei der Elutionsfraktionierung bei steigender Temperatur

[0074] Bei der Elutionsfraktionierung unter Temperaturerhöhung (temperature rising elution fractionation, TREF) ergibt das Ethylen/α-Olefin-Copolymer eine Elutionskurve, die einen Peak aufweist, wobei die Peaktemperatur bei von 20 bis 85°C, vorzugsweise 30 bis 75°C, am bevorzugtesten 40 bis 70°C liegt, und der Wert für [die Peakhöhe]/[die Breite des Peaks bei halber Höhe] (H/W) 1 oder mehr, vorzugsweise 1 bis 20, bevorzugter 1 bis 15 und am bevorzugtesten 1 bis 10 ist.
[0075] Das Wort "ein Peak", wie es hier verwendet wird, meint einen herausragenden Teil in der Figur, die aus der Vogelperspektive gezeichnet ist, wie es in **Fig.** 5 oder 6 gezeigt ist. Ein solcher herausragender Teil kann kleine herausragende Teile b, c mit einfachen oder allmählichen Auf und Abs haben, wie es in **Fig.** 5 dargestellt ist. Die Elutionskurve kann zeigen, daß das Copolymer eine oder mehrere Komponenten enthält, die bei einer anderen Temperatur als der Peak-Elutionstemperatur eluiert wird bzw. werden (siehe **Fig.** 4, (b) und (c), und **Fig.** 5).
[0076] Ein hervorragender Teil, der zwei Peaks und ein Tal dazwischen, wie es in **Fig.** 7 dargestellt ist, und ein Paar herausragender Teile, die vollständig voneinander getrennt sind, umfaßt, liegen außerhalb des Rahmend der Definition des Wortes "ein Peak".
[0077] Wenn die Peak-Temperatur der Elutionskurve über die Obergrenze hinausgeht, hat das Copolymer ein schlechtes Heißklebevermögen bei niedriger Temperatur und ist daher für eine praktische Verwendung ungeeignet.
[0078] Wenn der H/W-Wert unter der Untergrenze liegt, erhält das Copolymer im Lauf der Zeit ein schlechtes Heißklebevermögen, und zwar infolge des großen Anteils von klebrigen Komponenten, die darin enthalten sind, und ist daher für eine praktische Verwendung ungeeignet.

Bestimmung einer Elutionskurve durch Elutionfraktionierung unter Temperaturerhöhung

[0079] Die Elutionsfraktionierung unter Temperaturerhöhung zur Bestimmung einer Elutionskurve wird entsprechend Journal of Applied Polymer Science, Bd. 26, S. 4217–4231 (1981) durchgeführt; diese Literaturstelle gilt hier expressis verbis als aufgenommen. In dieser Analyse wird ein Kreuzfraktionator verwendet, der drei unabhängige Öfen hat [ein Säulenofen für TREF (gepackt mit Glasperlen, die auf 140°C erwärmt sind, einen Ventilofen und einen SEC-Säulenofen], wie es in **Fig.** 9 gezeigt ist. Das zu analysierende Ethylenharz wird in einem Lösungsmittel, z. B. o-Dichlorbenzol unter Erwärmen (140°C) gelöst und diese Harzlösung wird mit einer Spritze (d) durch ein Probenventil (e) in einer Probenschleife (f) injiziert. Nach Drücken eines Analyseninitiierungsschalters wird die Analyse automatisch durchgeführt.
[0080] Zuerst wird ein Injektionsventil (g) betätigt, worauf der Betrieb eines Probenventils (e) folgt. Nachdem ein gegebenes Volumen (0,5 ml) der Lösung in die Probenschleife (f) injiziert wurde, kehrt das Probenventil (e) in seine ursprüngliche Position zurück und die Lösung in der Probenschleife wird in die Mitte einer TREF-Säule (h) eingeführt, wonach das Injektionsventil (g) in seine ursprüngliche Position zurückkehrt. Die TREF-Säule wird mit einer Rate von 1°C/min von 140°C auf 0°C gekühlt und das Harz scheidet sich an der Oberfläche des Trägers (Glasperlen), der in die Säule gepackt ist, ab (diese Polymerschichtabscheidung an der Glasperlenoberfläche erfolgt im Bereich von hochkristallinen (hohe Elutionstemperatur)-Komponenten zu leicht kristallinen (niedrige Elutionstemperatur)-Komponenten). Nachdem die TREF-Säule auf 0°C abgekühlt ist, wird sie für einen gegebenen Zeitraum (30 Minuten) bei dieser Temperatur gehalten. Eine Harzkomponente, die bei dieser Temperatur in einem gelösten Zustand ist, wird von der TREF-Säule mit einer Strömungsrate von 1 ml/min zu einer SEC-Säule geleitet, indem das Injektionsventil (g) betätigt wird. Danach wird eine Molekularsiebfraktionierung in der SEC-Säule durchgeführt, während der die TREF-Säule allmählich von 0°C auf 140°C erwärmt wird, wobei die Temperatur bei jeder der folgenden Temperatur für 30 Minuten gehalten wird.
[0081] Temperatur (°C): 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 49, 52, 55, 58, 61, 64, 67, 70, 73, 76, 79, 82, 85, 88, 91, 94, 97, 100, 102, 120, 140.
[0082] Während des obigen Vorgangs wird die TREF-Säule auf die nächste vorbestimmte Temperatur erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten; während dieser Zeit wird die Molekularsiebfraktionierung der Harz-

lösung, die in die SEC-Säule injiziert worden war, in der Säule durchgeführt (die Analyse jeder Elutionsfraktion in der SEC-Säule wird bei einem Intervall von 39 Minuten durchgeführt). Die Daten, die ein Chromatogramm betreffen, werden in einem Computer gespeichert.

[0083] Die abgetrennte Lösung wird mit einem Infrarotdetektor (p) analysiert, um die Harzkonzentration zu bestimmen. Danach werden Injektion, Erwärmen und Molekularsiebfraktionierung wiederholt.

[0084] In **Fig.** 9 bezeichnet (a) einen Lösungsmitteltank, (b) eine Hilfspumpe, (c) eine Pumpe, (d) eine Spritze, (e) ein Sechwege-Proben-Ventil, (f) eine Probenschleife, (g) ein Injektionsventil, (h) eine TREF-Säule, (i) ein Sechswegeventil, (j) eine Anfangsstandardlösungsschleife, (k) einen Tank, (1) ein Stoppventil, (m) ein Dreiwegeventil, (n) ein internes Filter, (o) eine SEC-Säule, (p) einen Infrarotdetektor, (q) ein Stoppventil und (r) einen Abfallflüssigkeitstank.

[0085] Da eine interne Standardlösung zu einem vorbestimmten Zeitpunkt nach der Injektion der Harzlösung injiziert wird, beeinflußt sie die Trennung von niedermolekularen Komponenten nicht.

[0086] Die im Computer gespeicherten Daten werden verarbeitet und als Differential- und Integralelutionskurve ausgegeben (siehe **Fig.** 4).

[0087] Spezifisch ausgedrückt, unter Verwendung einer Aufbaudaten-Verarbeitungssoftware wird eine Basislinie des Chromatogramms für jede Elutionstemperatur, erhalten in der obigen Analyse, gezogen und es wird eine arithmetische Verarbeitung durchgeführt. Die Fläche jedes Chromatogramms wird integriert, um eine Integralelutionskurve zu berechnen. Diese Integralelutionskurve wird mit der Temperatur differenziert, um eine Differentialelutionskurve zu errechnen. Die Resultate dieser Berechnungen werden mit einem Drucker ausgedruckt, um eine Differential- und Integralelutionskurve zu erhalten, in der die Elutionstemperatur als Abszisse aufgetragen wird, wobei 89,3 mm für einen Elutionstemperaturbereich von 100°C verwendet werden; die Differentialmenge (die gesamte Integralelutionsmenge wird als 1,0 standardisiert und die Änderungsrate pro 1°C wird als Differentialmenge angenommen) als Ordinat aufgetragen, wobei 76,5 mm für den Differentialmengenbereich von 0,1 verwendet werden. Der Wert, der durch Dividieren der Peakhöhe (mm) dieser Differentialelutionskurve durch die Peakbreite (mm) in halber Höhe erhalten wird, wird als H/W bezeichnet. In **Fig.** 4 ist H/W 37/30.

[0088] In dieser TREF-Kurve lösten sich nicht-kristalline Komponenten des Ethylenharzes, d. h. Ethylenharz-Komponenten mit einem hohen Grad an Verzweigungen kurzer Verzweigungsketten, zuerst im Niedrigtemperaturbereich. Wenn die Elutionstemperatur ansteigt, lösen sich Komponenten, die einen niedrigeren Verzweigungsgrad haben allmählich. Schließlich lösen sich lineare Ethylenharzkomponenten ohne Verzweigungen, wonach die Analyse beendet wird.

[0089] In den Beispielen der vorliegenden Erfindung wurde ein Kreuzfraktionator CFCT150A (Handelsbezeichnung), hergestellt von Mitsubishi Chemica Corporation, verwendet, indem die TREF-Säule mit Glasperlen als inaktiven Träger gepackt war. Die SEC-Säule, die verwendet wurde, bestand drei AD80M/S (Handelsbezeichnung)-Säulen, hergestellt von Showa Denko K. K., angeordnet in Reihen und gepackt mit einem Polystyrolgel.

[0090] Die Harzlösung zur Injektion in die Probenschleife (f) des Kreuzfraktionators wurde hergestellt, indem das Ethylenharz in o-Dichlorbenzol in solcher Menge gelöst wurde, daß eine Harzkonzentration von 4 mg/ml resultierte; dann wurde in einer Menge von 0,4 ml injiziert.

(4) Integralelutionsmenge

[0091] Bei dem oben beschriebenen TREF wurde die Integralelutionsmenge bestimmt, indem das Gewichtsverhältnis von eluierten Komponenten bis zu einer Elutionstemperatur von 10°C mit 10% oder weniger bestimmt wurde und die Menge bis zu einer Elutionstemperatur von 90°C 90% oder mehr ist, vorzugsweise die Integralelutionsmenge bis zu einer Temperatur von 20°C 10% oder weniger ist und die bis zu einer Elutionstemperatur von 90°C 95% oder mehr ist; die am meisten bevorzugte Integralelutionsmenge bis zu einer Elutionstemperatur von 20°C ist 5% oder weniger und die bis zu einer Elutionstemperatur von 90°C ist 97% oder mehr.

(5) Q-Werts

[0092] Das erfindungsgemäße Ethylen/α-Olefin-Copolymer der vorliegenden Erfindung liefert einen Q-Wert (Gewichtsmittel des Molekulargewichts/Zahlenmittel des Molekulargewichts), der durch Größenausschlußchromatographie (SEC) bestimmt wird, von 4 oder weniger, vorzugsweise 3 oder weniger, bevorzugt 2,5 oder weniger.

[0093] Wenn eine Harzzusammensetzung, umfassen 50 bis 90 Gew.-% eines solchen Ethylen/α-Olefin-Copolymer (a) und 50 bis 10 Gew.-% Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte (b), das die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1'), (2'), (3') und (4') erfüllt, als Heißklebeharz verwendet wird, können Filme in stabilerer Art und Weise gebildet werden.

(1') MFR

[0094] Es hat eine MFR (190°C, 2,16 kg Last), gemessen gemäß ASTM D-569, von 0,1 bis 20 g/10 min, vorzugsweise 1 bis 13 g/10 min und bevorzugter 2 bis 13 g/10 min.
[0095] Polyethylene, die eine MFR haben, die höher als die Obergrenze ist, führen zu einer instabilen Filmbildung, während Polyethylene, die eine MFR haben, die niedriger als die Untergrenze ist, schlechte Extrudierbarkeit aufweisen und zu einem Film mit schlechtem Aussehen führen.

(2') Dichte

[0096] Es hat eine Dichte, gemessen gemäß JIS K7112 von 0,915 bis 0,93 g/cm^3, vorzugsweise von 0,916 bis 0,925 g/cm^3 und bevorzugter von 0,918 bis 0,922 g/cm^3.
[0097] Polyethylene mit einer Dichte, die höher ist als die Obergrenze, haben eine schlechte Heißklebefähigkeit bei niedriger Temperatur, während Polyethylene mit einer Dichte, die niedriger ist als die Untergrenze, zu Filmen führen, deren Oberfläche zu klebrig ist.

(3') Memory-Effekt (ME)

[0098] Es hat einen ME (3 g) von 1,6 oder höher, vorzugsweise von 1,8 oder höher, bevorzugter 2,0 oder höher und am bevorzugtesten von 2,3 bis 5.
[0099] Polyethylene mit einem ME von niedriger als die Untergrenze sind unerwünscht, da sie eine instabile Filmbildung liefern.
[0100] Die Messung des ME (3 g) wird mit einem Schmelzindex-Meßgerät gemäß JIS K7210 unter den Bedingungen einer Zylindertemperatur von 240°C und einer konstanten Extrudiergeschwindigkeit von 3 g/min wie folgt durchgeführt.
[0101] Eine Probe wird in die Apparatur gepackt und nur der Kolben wird darauf gelegt. Sechs Minuten später beginnt die Probe mit einer bestimmten Rate extrudiert zu werden. Anschließend wird ein Meßkolben, der mit Ethylalkohol gefüllt ist, direkt unter die Öffnung gestellt, um ein gerades Extrudat zu erhalten.
[0102] Der Durchmesser (D) des Extrudats wird mit einem Mikrometer gemessen. Der ME der Probe wird unter Verwendung der folgenden Gleichung bestimmt, worin D_0 der Durchmesser der Düsenöffnung ist.

$ME = D/D_0$

(4') Schmelzspannung (MT: Schmelzspannung beim Bruch)

[0103] Es muß eine MT von 1,5 g oder höher, vorzugsweise 2,5 g oder höher, bevorzugter von 5 g bis 15 g haben. Polyethylene mit einer zu niedrigen MT sind unerwünscht, da der Effekt der Verbesserung der Verarbeitbarkeit verringert wird.
[0104] Das Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung hat einen ME (3 g) und eine MT, die beide der folgenden Beziehung genügen.

$ME \geq [0{,}05 \times MT + 1{,}3]$/g Polyethylen

[0105] Dieses Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte hat einen Q-Wert (Gewichtsmittel des Molekulargewichts/Zahlenmittel des Molekulargewichts), bestimmt durch Größenausschlußchromatographie (SEC), von 5 bis 30, vorzugsweise von 7 bis 25, am bevorzugtesten von 10 bis 20.
[0106] Obgleich ein derartiges Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte geeigneterweise aus handelsüblichen Polyethylen-Produkten ausgewählt werden kann, ist ein speziell bevorzugtes Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte das, das in einem Autoklaven bei einer Reaktionstemperatur von 220°C oder höher und einem Reaktionsdruck von 1700 kg/cm2 oder niedriger produziert wird.
[0107] Das Ethylen/α-Olefin-Copolymer (a) ist mit dem Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte (b) in einem solchen Verhältnis vermischt, daß die Proportionen von Ingrediens (a) und Ingrediens (b) 50 bis 90 Gew.-% bzw. 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugter 55 bis 90 Gew.-% bzw. 10 bis 45 Gew.-% und noch bevorzugter 60 bis 85 Gew.-% bzw. 15 bis 40 Gew.-%, bei insgesamt 100 Gew.-%, sind.
[0108] Dieser Heißklebe-Harzzusammensetzung, die die Ingredienzien (a) und (b) umfaßt, hat vorzugsweise eine MFR von 5 bis 25 g/10 min, bevorzugter von 8 bis 20 g/10 min, eine Dichte von 0,87 bis 0,932 g/cm^3, vorzugsweise von 0,89 bis 0,912 g/cm^3, einen Q-Wert von 2 bis 10, vorzugsweise von 3 bis 6, einen ME (3 g) von 1,2 bis 2,3, vorzugsweise von 1,5 bis 2,0 und eine MT von 1,0 g bis 6 g, vorzugsweise von 1,5 g oder höher, wobei alle Testverfahren zur Bestimmung dieser Parameter die vorher angegebenen waren und wobei ME und MT der folgenden Beziehung genügen:

$ME \geq (0{,}2 \times MT + 1)/g$

[0109] Die Heißklebeschicht (II) hat einen niedrigeren Schmelzpunkt als die Grundschicht (I). Der Schmelzpunkt der Heißklebeschicht (II) ist um etwa 8°C bis etwa 150°C niedriger als der der Grundschicht (I).
[0110] Die Heißklebeharzschicht (II) gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine Dicke von 1 bis 10 μm, vorzugsweise von 2 bis 8 μm.
[0111] Ihre Dicke sollte mindestens 1 μm sein, damit sichergestellt ist, daß der Klebeschichtfilm während des Blasformens durch die Wärmewirkung des Rohlings vom geschmolzenen Polyethylen oder Polypropylen sichergestellt ist, um eine feste Haftung zwischen dem Etikett und dem Formteil bereitzustellen. Dicken für diese, die 10 μm übersteigen, sind dahingehend unerwünscht, daß eine Etikettkräuselung auftritt, wodurch Schwierigkeiten beim Offsetdruck und bei der Etikettfixierung am Formwerkzeug verursacht werden.
[0112] Wie oben festgestellt wurde, ist die Heißklebeharzschicht des Etiketts vorzugsweise geprägt, um während des Blasformens eine Blasenbildung zu vermeiden, wie es in JP-A-2-84319 und JP-A-3-260689 beschrieben wird.
[0113] Beispielsweise wird ein Prägemuster ausgebildet, das 5 bis 25 Linien pro 2,54 cm hat, wobei die Tiefe der Täler 1 bis 8 μm ist und mindestens ein Drittel der Dicke der Heißklebeharzschicht ausmacht. Eine Prägung für Etiketten zum Spritzgießen ist unnötig.
[0114] Es kann eine Koronaentladungsbehandlung oder dgl. durchgeführt werden, wenn dies erwünscht und notwendig ist, um die Oberflächenbedruckbarkeit und die Haftung dieser "inmold"-Etiketten zu verbessern.
[0115] Eine Drucksache kann durch Gravurdrucken, Offsetdruck, Flexodruck, Siebdruck usw. gebildet werden. Alle derartigen Verfahren sind herkömmliche. Der Druck kann einen Strichcode, den Namen des Herstellers, den Namen des Verkäufers enthalten, kann ein Buchstabe, ein Warenzeichen, eine Verwendung und dgl. sein.
[0116] Ein gedrucktes und geprägtes Etikett (1) wird in eine gewünschte Gestalt und Größe durch Stanzen oder ein anderes erwünschtes Verfahren geschnitten. Dieses "in-mold"-Etikett kann eine solche Größe haben, daß es einen Teil der Oberfläche eines Behälters bedeckt. Im allgemeinen wird das Etikett als leeres Etikett zum Umgeben der Seitenwand eines Behälterbechers oder als Etikett, das auf die Vorder- und Rückseite einer Behälterflasche, die durch Blasformen produziert wird, aufgebracht ist, produziert.

Formen

[0117] Das "in-mold"-Etikett wird in die Höhlung der Negativform, d. h. in die untere Formhälfte, eines Differentialdruckformwerkzeugs derart eingesetzt, daß die bedruckte Seite des Etiketts mit der Höhlungswand in Kontakt steht. Das Etikett wird dann durch Saugen an der Innenseite der Formwerkzeugwand befestigt. Eine Folie oder eine Schicht aus geschmolzenem Harz, die den Behälter bilden soll, wird über die Negativform gelegt, um eine Differentialdruckformung in herkömmlicher Weise durchzuführen. Als Resultat wird ein etikettierter Behälter geformt, bei dem das Etikett an die äußere Oberfläche der Behälterwand geklebt und mit dieser vereinigt ist.
[0118] Obgleich das Differentialdruckformen entweder ein Vakuumformen oder ein Luftdruckformen sein kann, wird im allgemeinen eine Kombination aus beiden mit Unterstützung durch einen Vorstreckstempel durchgeführt. Die Etiketten der vorliegenden Erfindung sind auch auf Blasformen anwendbar, wobei ein Vorformling aus einem geschmolzenen Harz mit Luftdruck gegen die Innenfläche der Formwerkzeugwand gepreßt wird.
[0119] Der so hergestellte etikettierte Behälter ist frei von einer Verformung des Etiketts (**1**), zeigt eine ausgezeichnete Adhäsion zwischen dem Behälterkörper und dem Etikett (**1**) und hat ein zufriedenstellendes dekoratives Aussehen ohne Blasenbildung, da das Etikett (**1**) an der Innenseite des Formwerkzeugs fixiert war, bevor es durch integrales Formen mit dem Harzbehälter vereinigt wurde.
[0120] Die vorliegende Erfindung wird nun detaillierter anhand der folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert.

[I] Verfahren zur Bestimmung und Beurteilung von Eigenschaften

[0121] In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die Eigenschaften durch die folgenden Verfahren bestimmt und beurteilt.

(1) Bestimmung von Eigenschaften

(a) MFR

[0122] Gemäß ASTM D-569 (190°C, 2,16 kg Belastung).

(b) Dichte

[0123] Gemäß JIS K7112.

(c) ME (Memory-Effekt)

[0124] Die Messung wurde mit einem Schmelzindex-Meßgerät gemäß JIS K7210 unter den Bedingungen einer Zylindertemperatur von 240°C und einer niedrigen Extrudiergeschwindigkeit von 3 g/min in der früher beschriebenen Art und Weise durchgeführt.
[0125] Eine Probe wird in die Apparatur gepackt und ein Kolben wird darauf gesetzt. 6 Minuten später wird die Probe mit vorbestimmter Rate extrudiert. Anschließend wird ein Meßkolben, der mit Ethylalkohol gefüllt ist, direkt unter die Öffnung gestellt wodurch ein gerades Extrudat erhalten wird. Der Durchmesser (D) des Extrudats wird mit einem Mikrometer gemessen. Der ME der Probe wird unter Verwendung der folgenden Gleichung bestimmt, in der D_0 der Durchmesser der Düsenöffnung ist.

$ME = D/D_0$

(d) Bestimmung der Elutionskurve

[0126] Unter Verwendung der in **Fig.** 9 dargestellten Apparatur wurde eine Messung in der früher beschriebenen Art und Weise durchgeführt.

(e) Q-Wert

[0127] Eine Messung wurde durch Größenausschlußchromatographie (SEC) unter den nachfolgend gegebenen Bedingungen durchgeführt, wodurch das gewichtsmittlere Molekulargewicht dividiert durch das zahlenmittlere Molekulargewicht als Q-Wert erhalten wurde. Unter Verwendung einer universellen Eichkurve, die mit manodispersen Polystyrol erhalten worden war, wurde das Molekulargewicht jeder Probe als Molekulargewicht von linearem Polyethylen errechnet.

(f) MT (Schmelzspannung beim Bruch)

[0128] Unter Verwendung eines Capilographen 1-B, hergestellt von Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., wurde ein Probenharz geschmolzen und bei einer Temperatur von 90°C und einer Extrudiergeschwindigkeit von 1 cm/min extrudiert, während die Aufnahmerate beim Aufnehmen des extrudierten geschmolzenen Harzes allmählich erhöht wurde. Die Spannung wurde zu dem Zeitpunkt gemessen, an dem das Harzfilament riß. Die verwendete Düse hatte eine Länge von 8,00 mm, eine Innendurchmesser von 2,095 mm und einen Außendurchmesser von 9,50 mm.

(g) Etikettenstanzbarkeit

[0129] Unter Verwendung eines Super-Straight-Cutters mit 20 mm × 80 mm, hergestellt von K. K. Dumbbell, wurde 50 senkrecht übereinandergelagerte Etiketten senkrecht gestanzt. Die resultierenden Schnittkanten der Etiketten wurden visuell bezüglich des Grads der Bildung von anhaftenden Graten an Heißklebeharz (Vorsprüngen, gebildet durch Schneiden) beurteilt.
o – keine Grate
Δ – leichte Grate, aber kein Problem bei der praktischen Verwendung
x – Grate, Probleme bei der praktischen Verwendung.

(h) Haftfestigkeit (bzw. Adhäsionsfestigkeit) des Etiketts am Behälter

[0130] Ein Etikett, das auf einen Behälter aufgebracht worden war, wurde in eine Breite von 15 mm geschnitten, und die Haftfestigkeit zwischen dem Etikett und dem Behälter wurde durch Zugablösen mit Hilfe eines Zugtestgeräts "Autograph Typ AGS-D", hergestellt von Shimadzu Corp., mit einer Ziehgeschwindigkeit von 300 mm/min bestimmt.

(i) Wärmeschrumpfung des Etiketts

[0131] Behälter wurden auf eine Verformung, die durch Etikettenschrumpfung verursacht wurde, nach den folgenden Verfahren untersucht.

[0132] Zwei Tage nach dem Formen wurde jeder von 5 Behältern durch genaues Messen des Umfangs eines nicht-etikettierten Teils und dem eines etikettierten Teils mit einem Meßinstrument untersucht. Behälter, in denen der Unterschied zwischen den zwei gemessenen Umfangwerten 1 mm oder weniger war, werden mit o (gut) gekennzeichnet, wohingegen Behälter, in denen der Unterschied 1 bis 2 mm war, mit Δ bezeichnet werden und Behälter, in denen die Differenz größer als 2 mm war, durch x (schlecht) gekennzeichnet werden.

(j) Reibungskoeffizient

[0133] Gemäß ASTM D-1894 wurden Etiketten bezüglich ihres statischen Reibungskoeffizienten an der bedruckten Seite und der Seite der Heißklebeschicht untersucht, wobei ein Zugtestgerät RTM-250, hergestellt von Orientec Co., Ltd., verwendet wurde.

(k) Eignung des Etiketts zum Einsetzen in ein Formwerkzeug

[0134] 100 Etiketten, die auf eine Größe von 60 mm auf 110 mm durch Stanzen geschnitten waren, wurden kontinuierlich in ein Formwerkzeug zum Blasformen mit Hilfe einer automatischen Etikettenzuführvorrichtung, hergestellt von Pentel Co., Ltd. geführt und die Anzahl der Etikettenzuführungsprobleme wurde aufgezeichnet (Zuführung von zwei Etiketten gleichzeitig oder eines aus der Form fallenden Etiketts):
o – kein Zuführungsproblem
Δ – 1 bis 5 Etiketten litten an einem Zuführungsproblem
x – 6 oder mehr Etiketten litten an einem Zuführungsproblem

Ethylen/α-Olefin-Copolymer-Produktionsbeispiel 1

[0135] Ein Katalysator wurde nach dem Verfahren, das in JP-A-61-130314 offenbart ist, wie folgt hergestellt. Zu 2,0 mmol Ethylenbis-(4,5,6,7-tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid-Komplex wurde das Methylaluminoxan, hergestellt von Toyo Stauffer Chemical Co., Ltd., in einer 1000-fachen Molmenge der Komplexmenge zugegeben. Dieses Gemisch wurde mit Toluol zu einem Gesamtvolumen von 10 1 verdünnt um eine Katalysatorlösung herzustellen. Unter Verwendung dieses Katalysators wurde eine Polymerisation nach dem folgenden Verfahren durchgeführt.
[0136] In einen kontinuierlichen Reaktor des Autoklaven-Typs mit einem Fassungsvermögen von 1,5 1 und ausgestattet mit einem Rührer wurde ein Gemisch aus Ethylen und 1-Hexen derart eingeführt, daß ein 1-Hexen-Anteil von 80 Gew.-% resultierte. Die Polymerisation wurde bei 160°C durchgeführt, während der Druck im Inneren des Reaktors bei 1600 kg/cm^2 gehalten wurde.
[0137] Als Resultat der Polymerisation wurde ein Ethylen/α-Olefin-Copolymer (1-Hexen-Gehalt 22 Gew.-%) erhalten, das eine MFR von 18 g/10 min, eine Dichte von 0,898 g/cm^3, einen Q-Wert von 1,9 hatte und das eine TREF-Elutionskurve ergab, die einen Peak hatte, wobei die Peak-Temperatur 50°C war und der H/W-Wert für die Peak-Temperatur 1,5 war.
[0138] Die Integralelutionsmenge bis 10°C war 2,1%, die bis 20°C war 3,0% und die bis 80°C war 100%.

Produktionsbeispiel 2 für Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte

[0139] Ein Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte wurde mit einem Autoklaven bei einer Polymerisationstemperatur von 260°C und einem Polymerisationsdruck von 1500 kg/cm^2 produziert. Das so erhaltene Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte hatte eine MFR von 4 g/10 min, eine Dichte von 0,92 g/cm^3, einen ME von 2,4, eine MT von 10,2 und einen Q-Wert von 10.

Beispiele der Etikettenproduktion

BEISPIEL 1

(1) Eine Harzzusammensetzung (A), bestehend aus 67 Gew.-Teilen Polypropylen "Mitsubishi Polypro MA-8" (Handelsbezeichnung; Schmelzpunkt 164°C), hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, 10 Gew.-Teilen Polyethylen hoher Dichte "Mitsubishi Polyethy EY-40" (Handelsbezeichnung; Schmelzpunkt 132°C; Dichte 0,950 g/cm^3), hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, und 23 Gew.-Teile Calciumcarbonat-Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 1,5 μm wurde in einem Extruder schmelzgeknetet. Die Schmelze wurde mit 250°C durch eine Düse in eine Folienform extrudiert und die Folie wurde auf etwa 50°C gekühlt.
Anschließend wurde diese Folie auf 153°C erwärmt und 4-fach in Maschinenrichtung mit Hilfe von Walzen, die unterschiedliche Umfangsgeschwindigkeiten haben, gedehnt. Auf diese Weise wurde ein uniaxial ge-

dehnter Film erhalten.

(2) Eine Harzzusammensetzung (B), bestehend 51,5 Gew.-Teilen Polypropylen "Mitsubishi Polypro MA-3" (Handelsbezeichnung; Schmelzpunkt 165°C), hergestellt von Mitsubishi Chemical Corporation, 3,5 Gew.-Teilen Polyethylen hoher Dichte "EY-40" mit einer Dichte von 0,950 g/cm^3, 42 Gew.-Teilen Calciumcarbonat-Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von 1,5 µm und 3 Gew.-Teilen Titanoxid-Partikeln mit einem Partikeldurchmesser von 0,8 µm wurde getrennt mit einem anderen Extruder bei 240°C schmelzgeknetet. Diese Schmelze wurde durch eine Düse in eine Filmform extrudiert und auf die Vorderseite des Films, der in Maschinenrichtung gedehnt worden war, laminiert.

[0140] Andererseits wurden eine Harzzusammensetzung (C), bestehend aus 51,5 Gew.-Teilen Polypropylen "MA-3", 3,5 Gew.-Teilen Polyethylen hoher Dichte "EY-40", 42 Gew.-Teilen Calciumcarbonat-Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 1,5 µm und 3 Gew.-Teilen Titanoxid-Partikel mit einem Partikeldurchmesser von 0,8 µm, und eine Harzzusammensetzung (II) zur Bildung einer Heißklebeharzschicht, bestehend aus 75 Gew.-% Ethylen/α-Olefin (1-Hexen)-Copolymer, erhalten im oben angegebenen Produktionsbeispiel 1, und 25 Gew.-% Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte, erhalten im oben angegebenen Produktionsbeispiel 2, unter Verwendung getrennter Extruder bei 200°C schmelzgeknetet. Diese Schmelzen wurden einer Co-Extrudierdüse zugeführt und in der Düse aufeinander laminiert; der resultierende Laminatfilm, der durch die Düse extrudiert wurde, wurde auf die Rückseite der in Maschinenrichtung 5-fach gedehnten Folie aus Zusammensetzung (A) extrusionslaminiert.

[0141] Dieser Vierschichtenfilm (B/A/C/II) wurde in einen Spannrahmenofen eingeführt, in dem der Film auf 155°C erwärmt wurde und dann mit einer Spannvorrichtung 7-fach in Querrichtung gedehnt wurde. Anschließend wurde der gedehnte Film zur thermischen Härtung für 1 Sekunde bei 164°C erwärmt, einer Koronaentladungsbehandlung unterzogen, auf 55°C gekühlt und dann zugeschnitten. Auf diese Weise wurde ein mikroporöser gedehnter Harzfilm mit einer Vierschichtstruktur und einer Porosität von 28% erhalten, der eine Dichte von 0,790 g/cm^3 und eine Dichte von 100 µm (B/A/C/II = 30/40/25/5 µm).

[0142] Schicht II hatte eine MFR von 13 g/10 min, eine Dichte von 0,904 g/cm^3, einen ME von 1,7 und eine MT von 1,6 g.

[0143] An der Seite der papierartigen Schicht (B) dieses gedehnten Harzfilms mit der genannten laminierten Vielschichtstruktur wurde ein Offsetdrucken durchgeführt. Der bedruckte Film wurde durch Prägewalzen geführt, um auf der Seite der Heißklebeharzschicht (II) ein Prägemuster zu bilden, das unterbrochene Linien mit einem Abstand von 1,27 mm (20 Linien) und einer Taltiefe von 8 µm umfaßte. Ein vergrößerte Darstellung dieses Prägemusters ist in **Fig.** 2 dargestellt. Die Schicht (II) hat eine Bekk-Oberflächenglätte von 480 Sekunden.

[0144] Der geprägte Film wurde gestanzt, um ein Etikett (Breite 60 mm; Länge 110 mm) zum Blasformen zu erhalten.

[0145] Dieses Etikett wurde durch Ansaugen an einer Hälfte eines mehrteiligen Werkzeugs zum Blasformen fixiert, so daß die bedruckte Seite des Etiketts mit der Form (bzw. dem Formwerkzeug) in Kontakt stand. Polyethylen hoher Dichte "Mitsubishi Polyethy HD BZ-53A" (Handelsbezeichnung) mit einer Dichte von 0,960 g/cm^3, einem Schmelzindex von 0,8 g/10 min und einem Schmelzpunkt von 134°C wurde bei 230°C schmelzextrudiert, um einen Rohling zu bilden und dann wurde das Formwerkzeug geschlossen. Anschließend wurde Luft, die auf 4,2 kg/cm^2 komprimiert war, in den Rohling eingeführt, um den Rohling zu expandieren und in engen Kontakt mit dem Formwerkzeug zu bringen. Auf diese Weise wurde der Rohling zu einer Behälterform geformt und das Etikett wurde daran geschmolzen. Nach Abkühlen wurde das Formwerkzeug geöffnet, wodurch ein etikettierter Hohlbehälter erhalten wurde.

[0146] Dieser etikettierte Hohlbehälter war frei von einem Ausblassen beim Drucken und machte weder eine Etikettenschrumpfung noch eine Blasenbildung durch. Die Haftfestigkeit zwischen dem Behälter und dem Etikett war 750 g/15 mm Breite.

[0147] Andererseits wurde ein Propylen-Homopolymer mit einer MFR von 1,0 g/10 min anstelle des Polyethylens hoher Dichte zur Bildung eines Rohlings verwendet. Als Resultat war die Adhäsionsfestigkeit zwischen dem Behälter und dem Etikett 620 g/15 mm Breite.

[0148] Weitere Eigenschaften sind in Tabelle 1 angegeben.

BEISPIEL 2

(1) Eine Harzzusammensetzung (A) wurde hergestellt, die aus 70 Gew.-% Propylen-Homopolymer mit einer Schmelzflußrate (MFR) von 0,8 g/10 min und einem Schmelzpunkt von 164°C, 12 Gew.-Teilen Polyethylen hoher Dichte mit einem Schmelzpunkt von 134°C und 18 Gew.-% Calciumcarbonat mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1,5 µm bestand. Diese Zusammensetzung wurde mit einem Extruder, der auf 270°C eingestellt war, geknetet, in Folienform extrudiert und mit einer Kühlvorrichtung gekühlt, wodurch eine ungedehnte Folie erhalten wurde. Diese Folie wurde auf 145°C erwärmt und in Maschinenrichtung 5-fach gedehnt, wodurch eine gedehnte Folie als Schicht (A) erhalten wurde.

(2) Eine Harzzusammensetzung (C), bestehend aus 51,5 Gew.-% Propylen-Homopolymer mit einer MFR von 4 g/10 min und einem Schmelzpunkt von 164°C, 3,5 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 45 Gew.-% Calciumcarbonat mit einem Partikeldurchmesser von 1,2 µm, und eine Harzzusammensetzung (B), bestehend aus 41,5 Gew.-% Propylen-Homopolymer mit einer MFR von 4,0 g/10 min, 3,5 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 Gew.-% Calciumcarbonat mit einem Partikeldurchmesser von 1,5 µm, wurden unter Verwendung getrennter Extruder bei 250°C schmelzgeknetet. Diese Schmelzen wurden in eine Co-Extrusionsdüse geführt, innerhalb der Düse aufeinanderlaminiert und dann bei 250°C co-extrudiert und auf die Vorderseite des Films, der in Maschinenrichtung gedehnt worden war, als Schicht (A), die in (1) oben erhalten worden war, laminiert.
(3) Andererseits wurden eine Harzzusammensetzung (C), bestehend aus 51,5 Gew.-% Propylen-Homopolymer mit einer MFR von 4,0 g/10 min und einem Schmelzpunkt von 164°C, 3,5 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 45 Gew.-% Calciumcarbonat mit einem Partikeldurchmesser von 1,2 µm, und eine Heißklebeharzzusammensetzung (II), bestehend aus 75 Gew.-% Ethylen/1-Hexen-Copolymer, das in einem der oben angegebenen Produktionsbeispiele erhalten worden war und eine MFR von 18 g/10 min, eine Dichte von 0,898 g/cm^3 und einen Q-Wert von 1,9 hatte, und 25 Gew.-% Hochdruck-Polyethylen niedriger Dichte mit einer MFR von 4 g/10 min, einer Dichte von 0,92 g/cm^3, einem ME von 2,4, einer MT von 10,2 g und einem Q-Wert von 10, bei 270°C schmelzgeknetet, wobei getrennte Extruder verwendet wurden. Diese Schmelzen wurden in eine Düse gefüllt, innerhalb der Düse aufeinander laminiert und dann durch die Düse in eine Filmform extrudiert und auf die Rückseite der in Maschinenrichtung 5-fach gedehnten Folie als Schicht (A) laminiert, so daß die Schicht (II) eine äußerste Schicht wurde.
(4) Anschließend wurde dieser laminierte Film wieder auf etwa 55°C erwärmt und dann in Querrichtung 7-fach gedehnt. Die papierartige Schicht (Schicht (B)) des gedehnten Films wurde einer Koronaentladungsbehandlung unterworfen. Nach Kühlen auf 55°C wurde dieser laminierte Film durch Prägewalzen geführt, die eine Metallwalze und eine Kautschukwalze umfaßten, um so auf der Seite der Schicht (D) ein geprägtes Gravurmuster zu bilden, das unterbrochene Linien im Intervall von 0,3 mm (80 Linien) mit einer Taltiefe von 5 µm umfaßte.

[0149] Der geprägte Film wurde dann zugeschnitten, um eine "inmold"-Etikettenfolie mit einer Dichte von 0,91 g/cm^3 zu erhalten.
[0150] Die Heißklebeharzschicht (II) dieser Etikettenfolie hatte eine Bekk-Oberflächenglätte von 750 Sekunden.

BEISPIELE 3 BIS 5 UND VERGLEICHSBEISPIELE 1 BIS 3

[0151] In-mold"-Etikettenfolien wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 2 erhalten, außer daß jede der in Tabelle 1 angegebenen Harzzusammensetzungen als Heißklebeharzzusammensetzung (II) verwendet wurde. Die in den Beispielen 3 bis 5 und Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Etikettenfolien wurden einem Offsetdrucken, Schneiden und Stanzen unterzogen, um in-mold-Etiketten (1) (Breite 60 mm, Länge 110 mm) zu erhalten. Diese Etiketten wurden bezüglich des Reibungskoeffizienten, der Eignung für kontinuierliches Offsetdrucken und der Etikettenstanzbarkeit beurteilt.
[0152] Ferner wurde jedes dieser "in-mold"-Etiketten (1) durch Saugen an einer Hälfte eines Formwerkzeugs für Blasformen fixiert, derart, daß die bedruckte Seite des Etiketts mit dem Formwerkzeug in Kontakt war. Polyethylen hoher Dichte (Schmelzpunkt 134°C) wurde bei 200°C schmelzextrudiert, um einen Rohling zu bilden, dann wurde die Form geschlossen. Anschließend wurde Luft, die auf 4,2 kg/cm^2 komprimiert war, in den Rohling eingeführt, um den Rohling zu expandieren und denselben in engen Kontakt mit dem Formwerkzeug zu bringen. Auf diese Weise wurde der Rohling in eine Behältergestalt geformt und das in-mold-Etikett daran geklebt. Nach dem Abkühlen wurde das Formwerkzeug unter Erhalt eines etikettierten Hohlbehälters geöffnet.
[0153] Die Beurteilungsresultate der so erhaltenen Behälter mit Etikett auf Blasenbildung, thermische Schrumpfung des Etiketts und Haftfestigkeit des Etiketts sind in Tabelle 1 angegeben.
[0154] Darüber hinaus wurden etikettierte Hohlbehälter in der gleichen Weise wie oben erhalten, außer daß ein Propylen-Homopolymer (Schmelzpunkt 165°C; MFR 1,0 g/10 min) anstelle des Polyethylen hoher Dichte als Rohling erhalten wurde und bei 230°C schmelzextrudiert wurde.
[0155] Die erhaltenen Beurteilungsresultate sind in Tabelle 1 angegeben.

TABELLE 1

	Beispiel				Vergleichsbeispiel			Beispiel
	1	2	3	4	1	2	3	5
Zusammensetzung der Heißklebeharzschicht (D) (Gew.-%)								
Ethylen/Hexen-1-Copolymer, erhalten in einem Produktionsbeispiel	75	75	60	80	-	-	-	100
Hochdruckpolyethylen niedriger Dichte, erhalten in einem Produktionsbeispiel	25	25	40	19	-	-	-	-
Polyethylen niedriger Dichte, LK-30	-	-	-	-	50	100	-	-
Ethylen/Methylacrylat-Copolymer	-	-	-	-	25	-	-	-
Lineares Polyethylen* niedriger Dichte nach dem Ziegler-Verfahren	-	-	-	-	25	-	-	-
Ethylen/Vinylacetat-Copolymer mit einem Erweichungspunkt von 108°C	-	-	-	-	-	-	95	-
Dibutylphthalat	-	-	-	1	-	-	5	-

DE 696 30 664 T2 2004.10.07

TABELLE 1 (Fortsetzung)

Beurteilung der Leistungsfähigkeit	Beispiel				Vergleichsbeispiel			Beispiel
	1	2	3	4	1	2	3	5
Haftfestigkeit (g/15 mm)								
Polyethylen hoher Dichte	750	760	750	800	690	650	560	830
Polypropylen	620	630	600	650	310	0	220	670
Blasenbildung								
Polyethylen hoher Dichte	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf
Polypropylen	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf	trat nicht auf
Ausmaß der Gratbildung beim Stanzen	o	o	o	o	o	o	Δ	o
Statischer Reibungskoeffizient	0,66	0,65	0,61	0,67	0,62	0,61	0,70	0,66
Eignung zur Zuführung und Aufnahme beim Drucken	gut	gut	gut	gut	gut	gut	leichte Unregel-mäßig-keit, aber kein Problem	gut

TABELLE 1 (Fortsetzung)

	Beispiel				Vergleichsbeispiel			Beispiel
	1	2	3	4	1	2	3	5
Thermische Schrumpfung des Etiketts	o	o	o	o	o	o	o	o
Eignung zum Einsetzen des Etiketts	o	o	o	o	o	o	o	o

*: Lineares Polyethylen niedriger Dichte, hergestellt von Mitsui Petrochemical Industries, Ltd. (Ethylen/Buten-1-Copolymer; Dichte 0,915 g/cm^3)

[0156] Es wurden "In-mold"-Etiketten erhalten, die frei von einer Gratbildung beim Stanzen waren und die eine zufriedenstellende Haftung an Polypropylenbehältern und Hohlbehältern aus Polyethylenen hoher Dichte zeigten.

Patentansprüche

1. Blasformetikett ("in-mold label"), umfassend eine thermoplastische Harzfilmgrundschicht (I), die eine Beschriftung auf ihrer Vorderseite trägt und eine auf der Rückseite der thermoplastischen Harzfilmgrundschicht (I) gebildete Heißklebeharzschicht (II) mit einem niedrigeren Schmelzpunkt als dem des die thermoplastische Harzfilmgrundschicht bildenden Harzes, wobei das die Heißklebeharzschicht (II) bildende Harz als Hauptkomponente ein Ethylen/α-Olefin-Copolymer umfaßt, das erhalten wird durch Copolymerisation von 40 bis 98 Gew.-% Ethylen und von 60 bis 2 Gew.-% eines α-Olefins mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators.

2. Blasformetikett nach Anspruch 1, worin das Ethylen/α-Olefin-Copolymer die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1), (2) und (3) erfüllt:
(1) das Copolymer weist eine MFR (Schmelzflussrate) von 2 bis 30 g/10 min auf,
(2) das Copolymer weist eine Dichte von 0,935 g/cm^3 oder weniger auf, und
(3) das Unterwerfen des Copolymers einer temperaturerhöhenden Elutionsfraktionierung ("temperature rising elution fractionation", TREF) ergibt eine Elutionskurve, die einen Peak aufweist, wobei die Peaktemperatur bei von 20 bis 85°C liegt und der Wert H/W, wobei H die Höhe des Peaks und W die Breite des Peaks bei halber Höhe sind, 1 oder mehr beträgt, und was zeigt, daß das Copolymer im wesentlichen eine oder mehrere Komponenten enthält, die bei einer von der Peakelutionstemperatur verschiedenen Temperatur eluiert werden.

3. Blasformetikett nach Anspruch 1, worin die Heißklebeharzschicht (II) im wesentlichen aus einer Harzzusammensetzung besteht, umfassend:
(a) von 50 bis 90 Gew.-% Ethylen/α-Olefin-Copolymer, erhalten durch die Copolymerisation von 40 bis 98 Gew.-% Ethylen und 60 bis 2 Gew.-% eines α-Olefins mit 3 bis 30 Kohlenstoffatomen unter Verwendung eines Metallocen-Katalysators, wobei das Copolymer die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1), (2) und (3) erfüllt:
(1) das Copolymer weist eine MFR (Schmelzflussrate) von 2 bis 30 g/10 min auf,
(2) das Copolymer weist eine Dichte von 0,935 g/cm^3 oder weniger auf, und
(3) bei einer temperaturerhöhenden Elutionsfraktionierung ("temperature rising elution fractionation", TREF) ergibt das Copolymer eine Elutionskurve, die einen Peak aufweist, wobei die Peaktemperatur bei von 20 bis 85°C liegt und der Wert H/W, wobei H die Höhe des Peaks und W die Breite des Peaks bei halber Höhe sind, 1 oder mehr beträgt, und was zeigt, daß das Copolymer im wesentlichen eine oder mehrere Komponenten enthält, die bei einer von der Peakelutionstemperatur verschiedenen Temperatur eluiert werden; und
(b) von 50 bis 10 Gew.-% Hochdruck-Polyethylen niederer Dichte, welches die folgenden Eigenschaftserfordernisse (1'), (2'), (3') und (4') erfüllt:
(1') das Polyethylen weist eine MFR (Schmelzflussrate) von 0,1 bis 20 g/10 min auf,
(2') das Polyethylen weist eine Dichte von 0,915 bis 0,93 g/cm^3 auf,
(3') das Polyethylen weist einen Erinnerungseffekt (ME) von 1,6 oder mehr auf, und
(4') das Polyethylen weist eine Schmelzspannung (MT) von 1,5 g oder mehr auf.

4. Blasformetikett nach Anspruch 1, worin die thermoplastische Harzfilmgrundschicht (I) ein mikroporöses Harzfilmlaminat ist, umfassend eine biaxial gedehnte Filmgrundschicht (A), umfassend von 5 bis 30 Gew.-% feine anorganische Partikel, 3 bis 20 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 92 bis 50 Gew.-% Polypropylenharz, eine papierartige Schicht (B), die auf eine Seite der Grundschicht (A) laminiert ist und aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-% feine anorganische Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz besteht, und eine papierartige Schicht (C), die auf die Grundschicht (A) auf eine der papierartigen Schicht (B) gegenüberliegende Seite laminiert ist und die aus einem uniaxial gedehnten Film einer Harzzusammensetzung, umfassend 35 bis 65 Gew.-%. feine anorganische Partikel, 0 bis 10 Gew.-% Polyethylen hoher Dichte und 55 bis 35 Gew.-% Polypropylenharz besteht, wobei die Grundschicht (I) eine Beschriftung auf der Seite der papierartigen Schicht (B) und die Heißklebeharzschicht (II) auf der Seite der papierartigen Schicht (C) hat.

5. Behälter umfassend einen hohlen Behälter, dem auf dessen Oberfläche das Blasformetikett gemäß Anspruch 1 anhaftet.

6. Behälter umfassend einen hohlen Behälter, dem auf dessen Oberfläche das Blasformetikett gemäß Anspruch 2 anhaftet.

7. Behälter umfassend einen hohlen Behälter, dem auf dessen Oberfläche das Blasformetikett gemäß Anspruch 3 anhaftet.

8. Verfahren zum Formen eines Behälters, der mit einem Etikett dekoriert ist, umfassend das Befestigen des Blasformetiketts gemäß Anspruch 1 in einem Hohlraum einer Form, Einführen eines Extrudats in den Hohlraum, Schließen der Form und Einführen komprimierter Luft in das Extrudat, um es zu expandieren.

9. Verfahren zum Formen eines mit einem Etikett dekorierten Behälters gemäß Anspruch 8, wobei das Harz für das Extrudat Polypropylen oder Polyethylen hoher Dichte ist.

10. Verfahren zum Formen eines Behälters, der mit einem Etikett dekoriert ist, umfassend das Befestigen des Blasformetiketts gemäß Anspruch 2 in einem Hohlraum der Form, Einführen eines Extrudats in den Hohlraum, Schließen der Form und Einführen komprimierter Luft in das Extrudat, um es zu expandieren.

11. Verfahren zum Formen eines mit einem Etikett dekorierten Behälters gemäß Anspruch 10, worin das Harz für das Extrudat Polypropylen oder Polyethylen hoher Dichte ist.

12. Verfahren zum Formen eines mit einem Etikett dekorierten Behälters, umfassend das Befestigen des Blasformetiketts gemäß Anspruch 3 in einem Hohlraum der Form, Einführen eines Extrudats in den Hohlraum, Schließen der Form und Einführen komprimierter Luft in das Extrudat, um es zu expandieren.

13. Verfahren zum Formen eines mit einem Etikett dekorierten Behälters gemäß Anspruch 12, worin das Harz für das Extrudat Polypropylen oder Polyethylen hoher Dichte ist.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

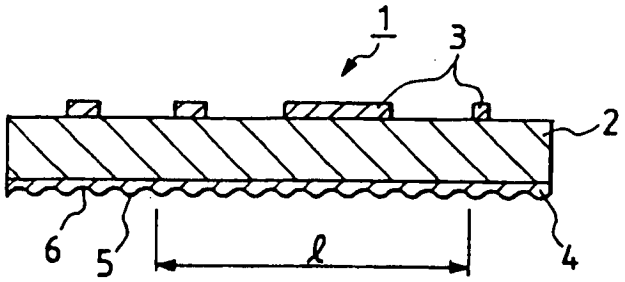


FIG. 2

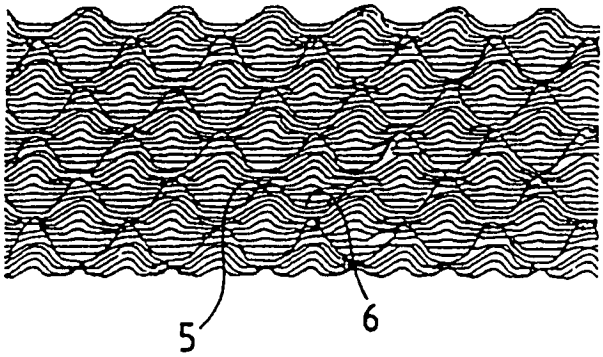


FIG. 3

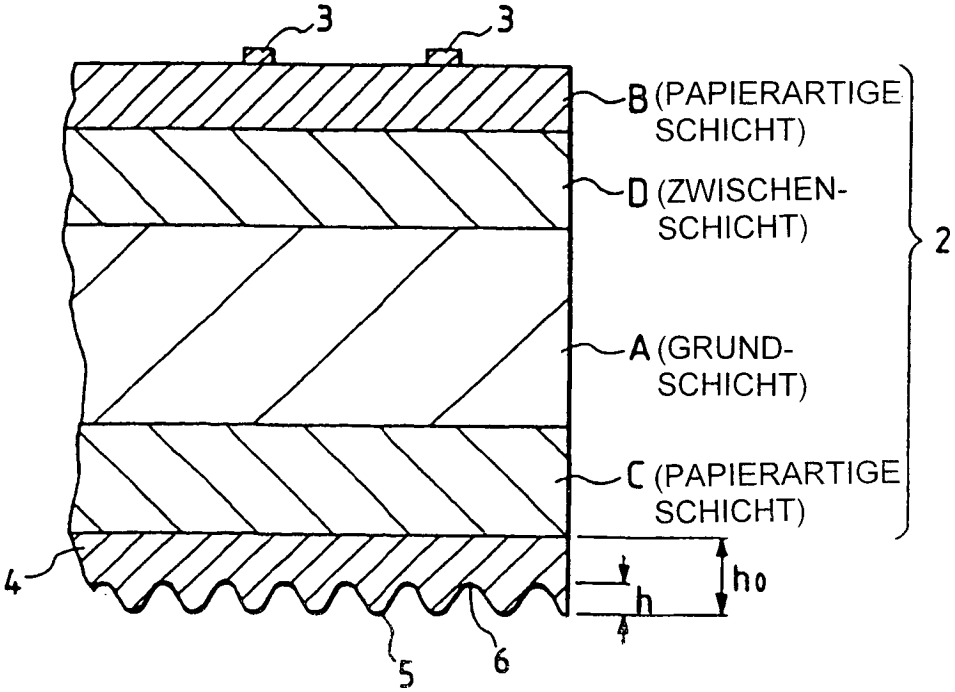


FIG. 4

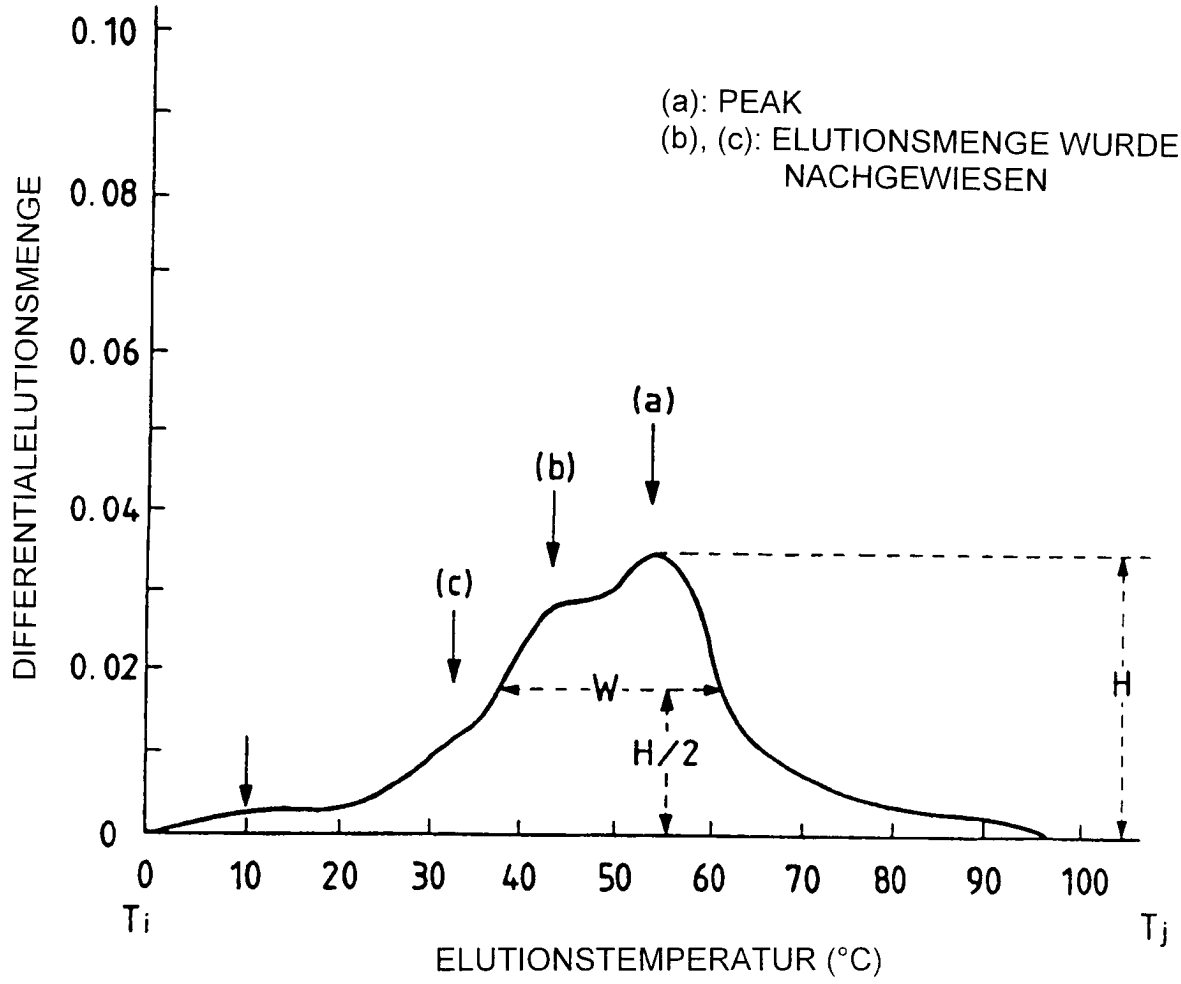

(a): PEAK
(b), (c): ELUTIONSMENGE WURDE NACHGEWIESEN
DIFFERENTIALELUTIONSMENGE
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
(a)
(b)
(c)
W
H
H/2
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Ti
Tj
ELUTIONSTEMPERATUR (°C)

FIG. 5

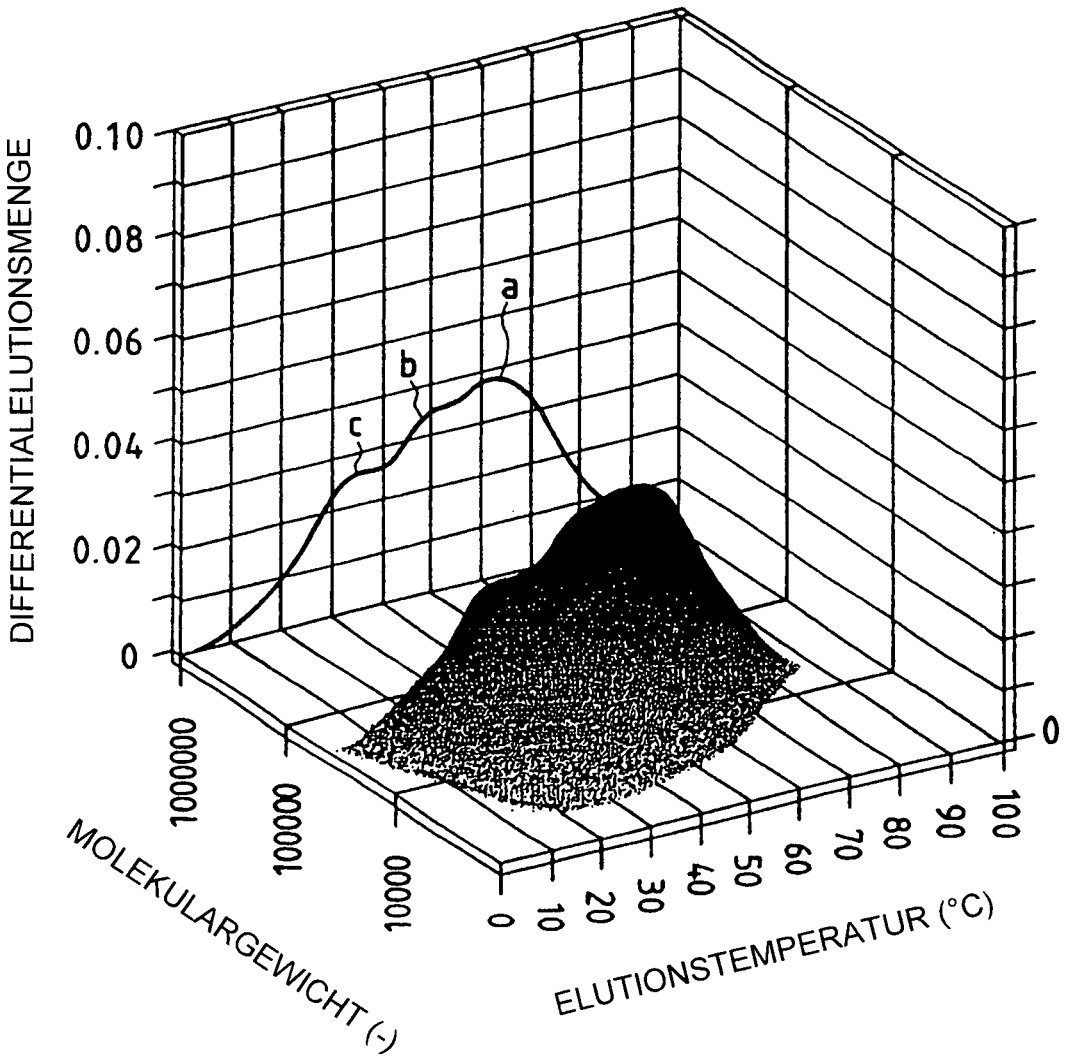

DIFFERENTIALELUTIONSMENGE
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
a
b
c
1000000
100000
10000
MOLEKULARGEWICHT (-)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ELUTIONSTEMPERATUR (°C)

FIG. 6

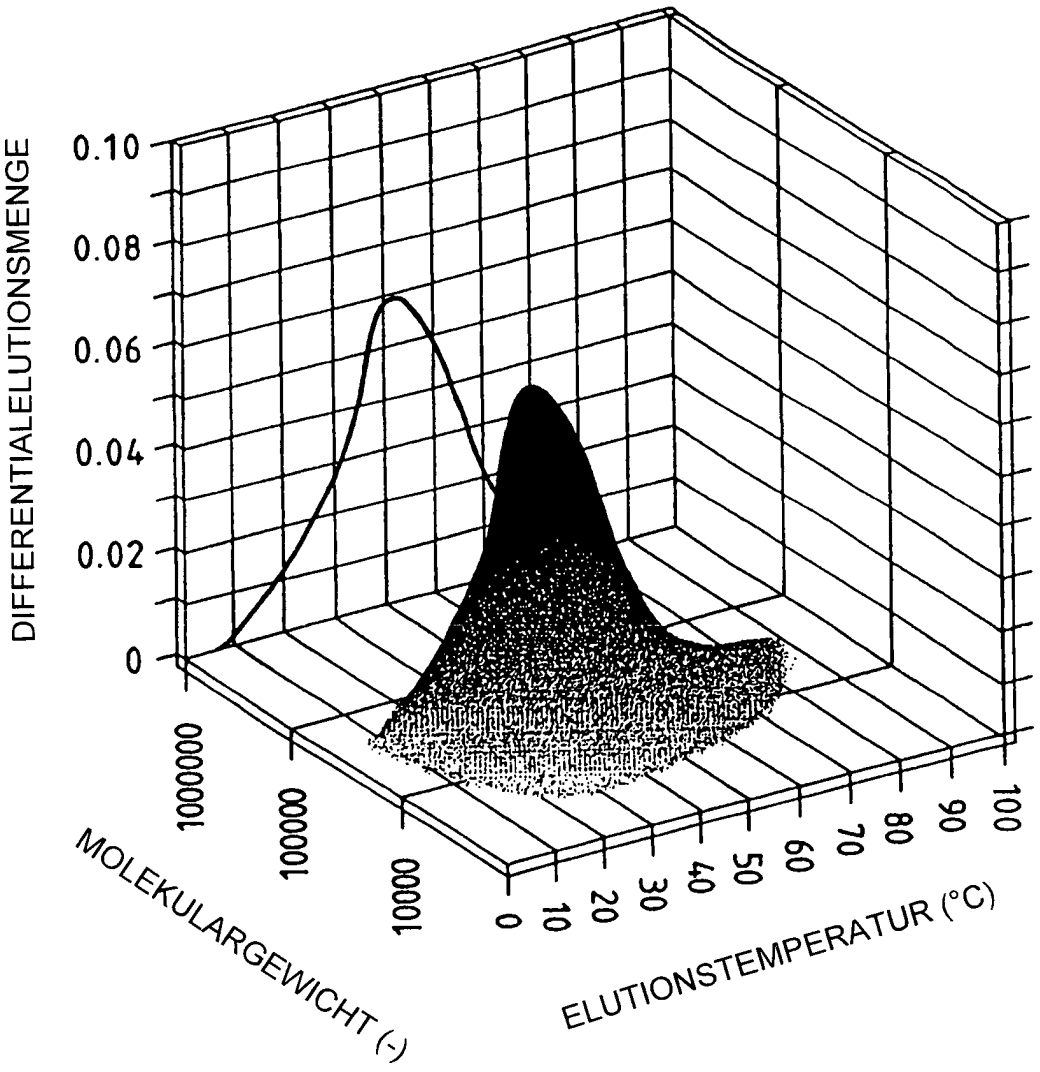

DIFFERENTIALELUTIONSMENGE
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
1000000
100000
10000
MOLEKULARGEWICHT (-)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ELUTIONSTEMPERATUR (°C)

FIG. 7

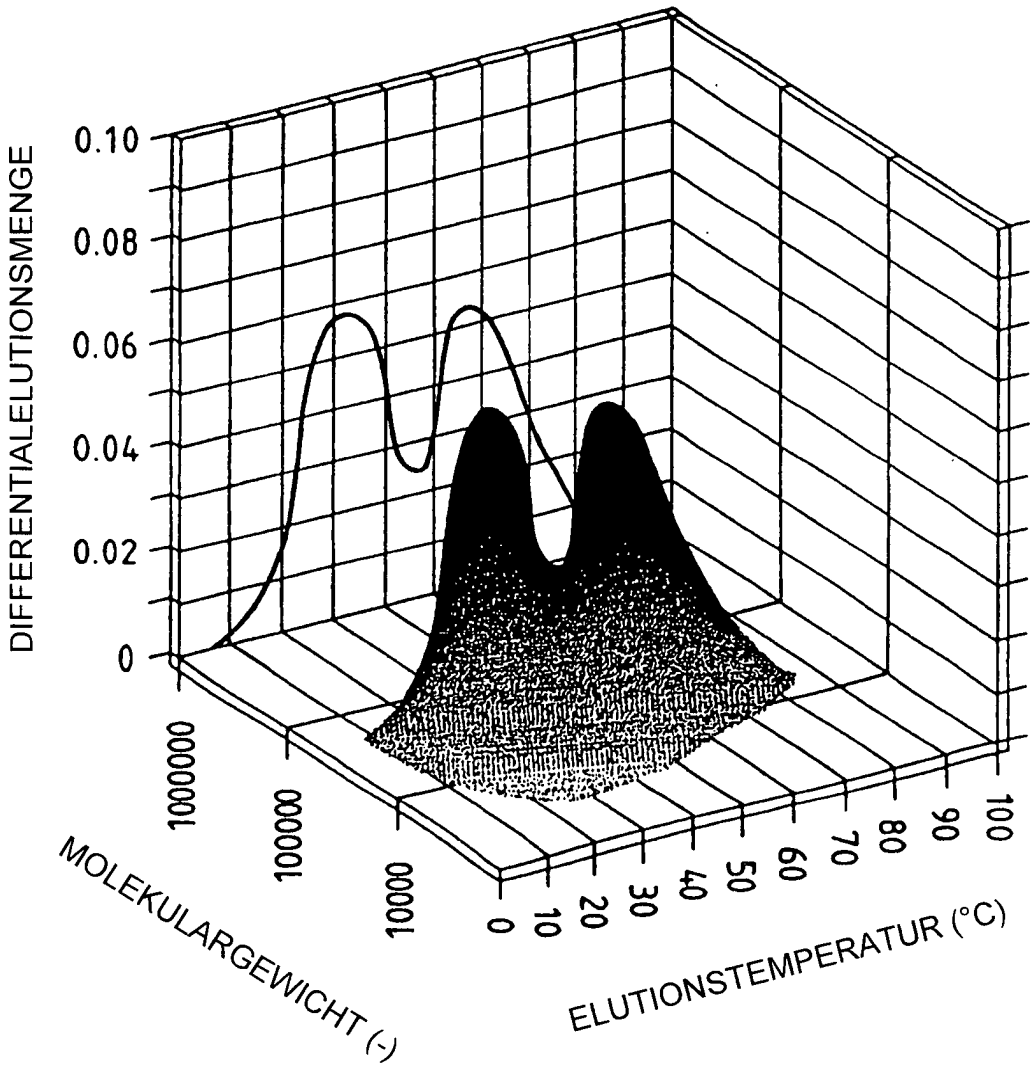

DIFFERENTIALELUTIONSMENGE
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
1000000
100000
10000
MOLEKULARGEWICHT (-)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ELUTIONSTEMPERATUR (°C)

FIG. 8

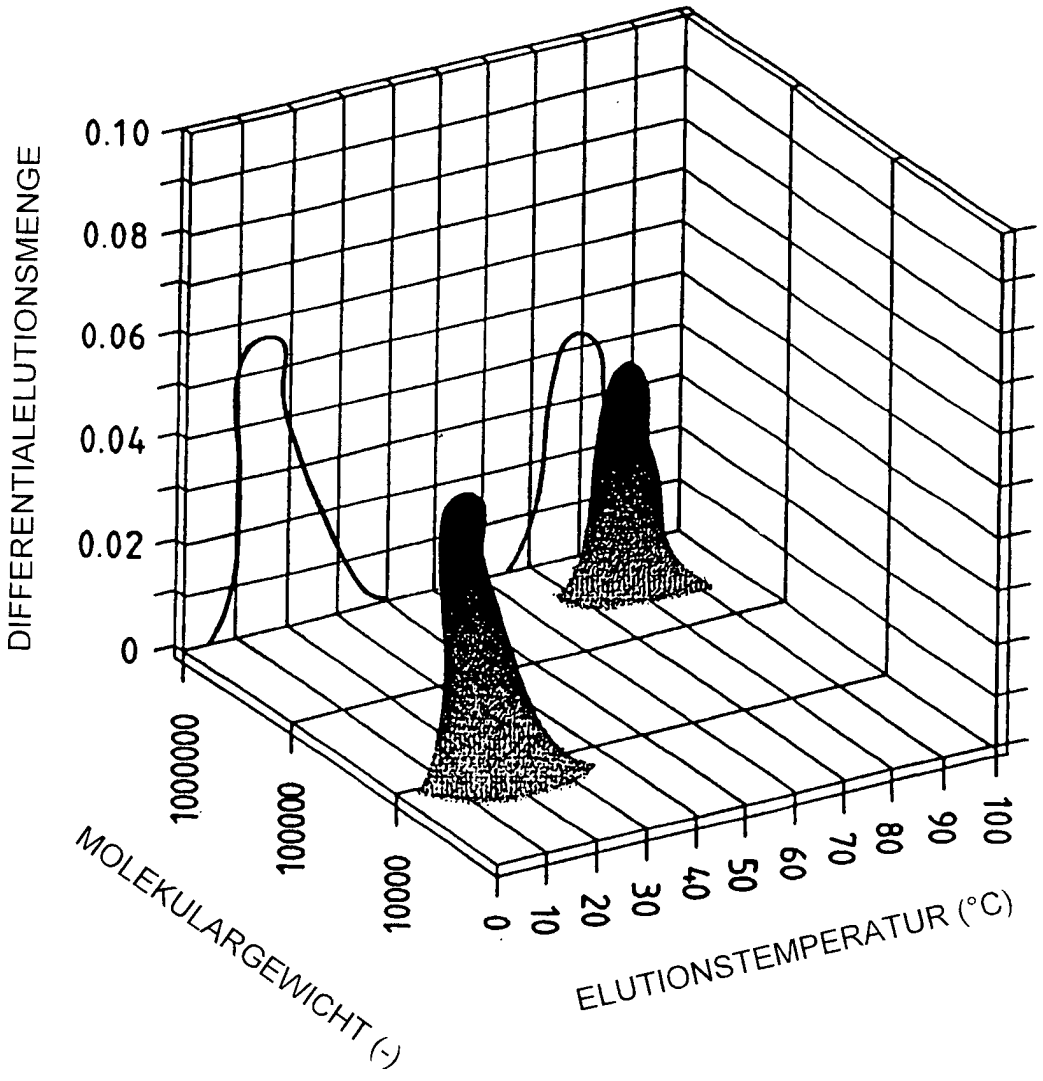
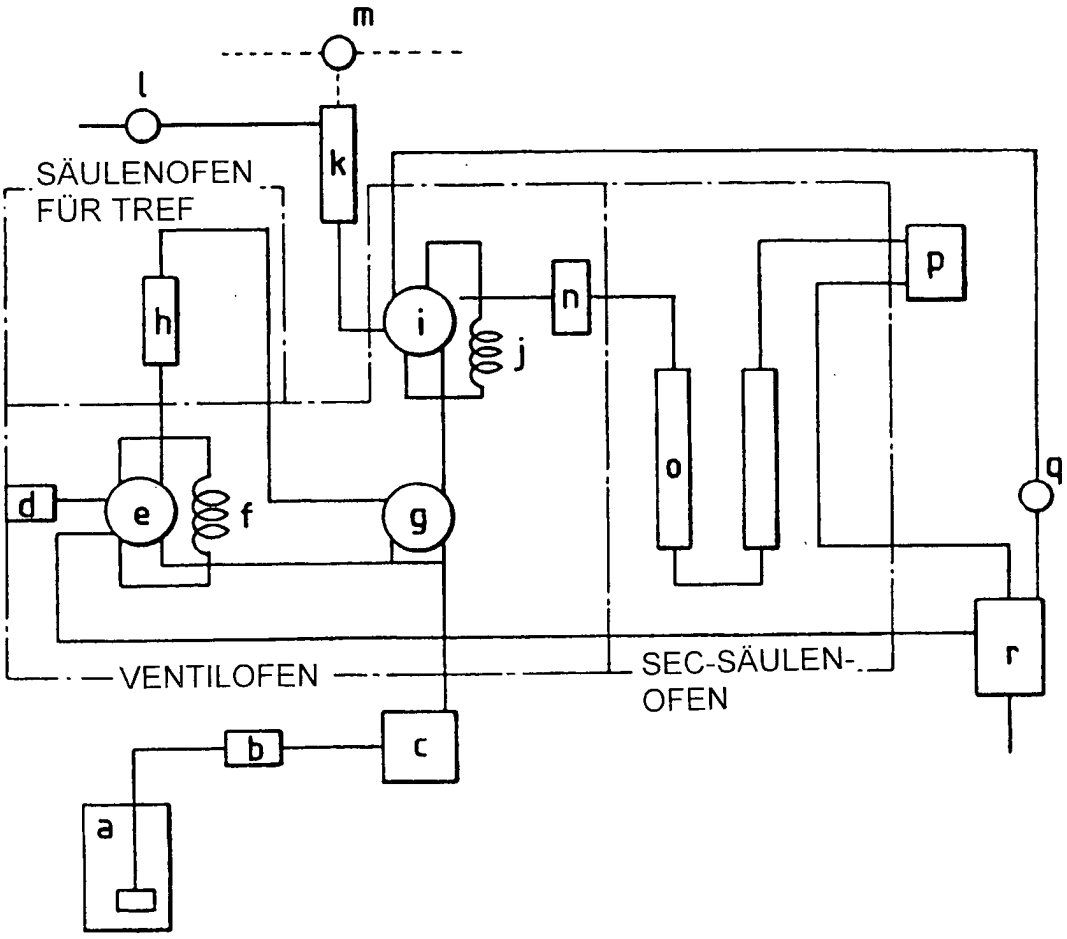

DIFFERENTIALELUTIONSMENGE
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0
1000000
100000
10000
MOLEKULARGEWICHT (-)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
ELUTIONSTEMPERATUR (°C)

FIG. 9



GRAPHISCHE DARSTELLUNG DES QUERFRAKTIONATORS