(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3920373号
(P3920373)
(45)発行日　平成19年5月30日(2007.5.30)　(24)登録日　平成19年2月23日(2007.2.23)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 45/14	(2006.01)	B29C	45/14	
B32B 27/32	(2006.01)	B32B	27/32	Z
G09F 3/04	(2006.01)	G09F	3/04	Z
B29C 49/24	(2006.01)	B29C	49/24	

請求項の数 3　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願平8-39128
(22)出願日　平成8年2月2日(1996.2.2)
(65)公開番号　特開平9-207166
(43)公開日　平成9年8月12日(1997.8.12)
審査請求日　平成15年1月21日(2003.1.21)

(73)特許権者　000122313
株式会社ユポ・コーポレーション
東京都千代田区神田駿河台４丁目３番地
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(73)特許権者　000005968
三菱化学株式会社
東京都港区芝４丁目１４番１号
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(72)発明者　大野　昭彦
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田２３番地
王子油化合成紙株式会社　鹿島工場内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】インモールド成形用ラベル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

表面に印刷が施こされた熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ｉ）の裏面に、該フィルムの素材樹脂の融点より低い融点を有するヒートシール性樹脂層（ＩＩ）を設けたインモールド成形用ラベルであって、前記ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）の樹脂基材が、エチレン４０～９８重量％と炭素数が３～３０のα－オレフィン６０～２重量％とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得た、次の（１）、（２）および（３）の物性を満たすものであるエチレン・α－オレフィン共重合体を主成分とするものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル。

（１）ＭＦＲが２～３０ｇ／１０分

（２）密度が０．８６～０．９３５ｇ／ｃｍ^3

（３）温度上昇溶離分別（ＴＲＥＦ）によって得られる溶出曲線のピークが１つであり：該ピーク温度が２０～８５℃であり：該ピークの高さをＨとし、該ピークの高さの１／２の幅をＷとしたときのＨ／Ｗの値が１～２０であり：該ピークの溶出温度以外の温度において溶出するものが実質的に該溶出曲線に存在することがある

【請求項２】

ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）が、

（ａ）エチレン４０～９８重量％と炭素数が３～３０のα－オレフィン６０～２重量％とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得た次の（１）、（２）および（３）の物性を満足するエチレン・α－オレフィン共重合体

（１）ＭＦＲが２～３０ｇ／１０分
（２）密度が０．８６～０．９３５ｇ／ｃｍ^3
（３）温度上昇溶離分別（ＴＲＥＦ）によって得られる溶出曲線のピークが１つであり：該ピーク温度が２０～８５℃であり：該ピークの高さをＨとし、該ピークの高さの１／２の幅をＷとしたときのＨ／Ｗの値が１～２０であり：該ピークの溶出温度以外の温度において溶出するものが実質的に該溶出曲線に存在することがある
５０～９０重量％と、
（ｂ）次に示す（１’）、（２’）、（３’）および（４’）の物性を示す高圧法低密度ポリエチレン
（１’）ＭＦＲが０．１～２０ｇ／１０分
（２’）密度が０．９１５～０．９３ｇ／ｃｍ^3
（３’）メモリーエフェクト（ＭＥ：Ｍｅｍｏｒｙ　Ｅｆｆｅｃｔ）が１．６～２．４
（４’）メルトテンション（ＭＴ：Ｍｅｌｔ　Ｔｅｎｓｉｏｎ）が１．５～２２ｇ
５０～１０重量％
の樹脂組成物を基材とするものである請求項１記載のインモールド成形用ラベル。
【請求項３】
熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ｉ）が、無機微細粉末を５～３０重量％、高密度ポリエチレン３～２０重量％およびプロピレン系樹脂を９２～５０重量％の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルム基材層（Ａ）の片面に、無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹脂を５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの紙状層（Ｂ）を、この紙状層（Ｂ）とは反対の基材層（Ａ）の片面には無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹脂５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる紙状層（Ｃ）が貼合された微多孔性積層樹脂フィルムであり、紙状層（Ｂ）側に印刷が施こされ、ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）が紙状層（Ｃ）側に設けられている請求項１又は２のいずれかに記載のインモールド成形用ラベル。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ラベルを、予め金型内に該ラベルの印刷が施こされた表面側が金型壁面に接するようにセットし、金型内に溶融した熱可塑性樹脂のパリソンを導き中空成形して、或いは溶融した熱可塑性樹脂シートを真空成形もしくは圧空成形してラベル貼合容器を製造するインモールド成形に用いるラベルに関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ラベル付きの樹脂成形容器を一体成形するには、金型内に予めブランク又はラベルをインサートし、次いで射出成形、中空成形、差圧成形、発泡成形などにより該金型内で容器を成形して、容器に絵付けなどを行なっている（特開昭５８－６９０１５号公報、ヨーロッパ公開特許第２５４９２３号明細書参照）。この様なインモールド用ラベルとしては、グラビア印刷された樹脂フィルム、オフセット多色印刷された合成紙（例えば、特公平２－７８１４号公報、特開平２－８４３１９号公報参照）、或いは、アルミニウム箔の裏面に高圧法低密度ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体をラミネートし、その箔の表面にグラビア印刷したアルミニウムラベルなどが知られている。
【０００３】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記のインモールドラベルやブランクを用いてインモールド成形によりラベルで加飾されたラベル貼合容器を製造する方法においては、ヒートシール性樹脂として高圧法低密度ポリエチレンを用いたものは、容器の素材が高密度ポリエチレンの場合はラベルと容器の密着性は良好であるが容器の素材がポリプロピレンの場合はラベルと容器の密着性が低く、ラベルが容器より剥れてしまう欠点があった。又、エチレン・酢酸ビニル

共重合体をヒートシール性樹脂として用いた場合は、ポリプロピレン製中空容器とラベルとの密着性は向上するが、ラベル打抜性が悪く、ラベルにヒゲ（バリ）が発生し、ラベルの不良率が高くなるという欠点があった。

【０００４】

又、ラベルの製造工程における印刷加工（オフセット、フレキソ、ＵＶオフセット、活版）時の給排紙性が悪化したり、断裁、打ち抜き加工時の切り口にブロッキングが生じたり、該ラベルを重ね合わせた時にブロッキングが生じ易い等の欠点があった。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、容器材料が高密度ポリエチレンでもポリプロピレンであってもラベルとの密着性がよく、かつ、ラベル打ち抜きが容易でヒゲの発生がなく、かつ、ラベルの金型内への供給が容易なインモールド成形用ラベルを提供することを目的とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、表面に印刷が施こされた熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ｉ）の裏面に、該フィルムの素材樹脂の融点より低い融点を有するヒートシール性樹脂層（ＩＩ）を設けたインモールド成形用ラベルであって、前記ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）の樹脂基材が、エチレン４０～９８重量％と炭素数が３～３０のα－オレフィン６０～２重量％とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得たエチレン・α－オレフィン共重合体を主成分とするものであることを特徴とするインモールド成形用ラベル、を提供するものである。

【０００７】

【発明の実施の形態】

インモールド成形用ラベルの構造：

本発明のインモールド成形用ラベルについてさらに詳細に説明する。

図１は、中空成形用インモールドラベルの断面図を示したものであり、図中、１はラベル、２は熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ｉ）、３は印刷、４はヒートシール性樹脂層（ＩＩ）である。ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）は、必要によりエンボス加工を施こし、それによりラベル貼合容器のラベルのブリスターの発生を防ぐことができる（特開平２－８４３１９号公報、特開平３－２６０６８９号公報参照）。５はエンボス模様の山を、６はエンボス模様の谷を示す。

【０００８】

図２は、そのラベル１のヒートシール性樹脂層４側（ラベルの裏面側）の平面図である。

図３はラベルの断面の部分拡大図である。

基材層フィルム（Ｉ）：

ラベルの基材層（Ｉ）の熱可塑性樹脂としては、従来使用されるラベルの基材層を使用することができる。すなわち、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミドなどの融点が１３５～２６４℃の樹脂フィルム、あるいは、特公昭４６－４０７９４号公報に開示されているような無機充填剤を８～６５重量％含有させたポリプロピレンフィルムを延伸して得られる合成紙、あるいは、前記樹脂フィルムもしくは合成紙の表面上に無機充填剤含有ラテックス（塗工剤）を塗工した塗工フィルム、あるいは、前記フィルムにアルミニウム蒸着したもの、もしくは、前記フィルムにアルミニウム箔を貼着したもの等が用いられる。

【０００９】

これらの中でも、印刷性、ラベルの金型内への供給性、熱収縮防止性の面から、基材層（Ｉ）としては、無機微細粉末を５～３０重量％、高密度ポリエチレン３～２０重量％およびプロピレン系樹脂を９２～５０重量％の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルム基材層（Ａ）の片面に、無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹脂を５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの紙状層（Ｂ）を、この紙状層（Ｂ）とは反対の基材層（Ａ）の片面には無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹

脂５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる紙状層（Ｃ）が貼合された微多孔性積層樹脂フィルムが好ましい。

【００１０】

又、基材層（Ｉ）の密度調整のため、上記基材層（Ａ）と紙状層（Ｂ）間に密度調整用の層を設けた次の基材層フィルムも好ましい。例えば、無機微細粉末を５～３０重量％、高密度ポリエチレン３～２０重量％およびプロピレン系樹脂を９２～５０重量％の割合で含有する樹脂組成物の二軸延伸フィルム基材層（Ａ）の片面に、無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹脂を５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムの紙状層（Ｃ）を、この紙状層（Ｃ）とは反対の基材層（Ａ）の片面には無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％およびプロピレン系樹脂５５～３５重量％の割合で含有する樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる中間層（Ｄ）と、無機微細粉末を３５～６５重量％、高密度ポリエチレン０～１０重量％、およびプロピレン系樹脂を５５～３５重量％の割合で含有し、かつ、中間層（Ｄ）とは無機微細粉末の含有率が異なる樹脂組成物の一軸延伸フィルムよりなる紙状層（Ｂ）が貼合された微多孔性積層樹脂フィルム、である。

【００１１】

これら微多孔性積層延伸樹脂フィルムの密度は、０．６５～１．０２ｇ／ｃｍ^3 の範囲である。これら微多孔性積層延伸樹脂フィルム（Ｉ）において、印刷は紙状層（Ｂ）側に、ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）は紙状層（Ｃ）側に設けられる。

基材層（Ｉ）の肉厚は、２０～２００μｍ、好ましくは４０～１５０μｍの範囲である。

ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）：

ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）は、エチレン４０～９８重量％と炭素数が３～３０のα－オレフィン６０～２重量％とをメタロセン触媒を用いて共重合させて得たエチレン・α－オレフィン共重合体（直鎖状ポリエチレン）を主成分とするものである。

【００１２】

中でも次の（１）、（２）および（３）の条件を満たすエチレン・α－オレフィン共重合体が好ましい。

（１）ＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が２～３０ｇ／１０分

（２）密度が０．９３５ｇ／ｃｍ^3 以下

（３）温度上昇溶離分別（ＴＲＥＦ）によって得られる溶出曲線のピークが１つであり：該ピーク温度が２０～８５℃であり：該ピークの高さをＨとし、該ピークの高さの１／２の幅をＷとしたときのＨ／Ｗの値が１以上であり：該ピークの溶出温度以外の温度において溶出するものが実質的に該溶出曲線に存在することがある。

【００１３】

特に、（ａ）上記（１）、（２）および（３）の条件を満たすエチレン・α－オレフィン共重合体５０～９０重量％と

（ｂ）次に示す（１’），（２’），（３’）および（４’）の物性を示す高圧法低密度ポリエチレン

（１’）ＭＦＲが０．１～２０ｇ／１０分

（２’）密度が０．９１５～０．９３ｇ／ｃｍ^3

（３’）メモリーエフェクト（ＭＥ：Ｍｅｍｏｒｙ　Ｅｆｆｅｃｔ）が１．６以上

（４’）メルトテンション（ＭＴ：Ｍｅｌｔ　Ｔｅｎｓｉｏｎ）が１．５ｇ以上

５０～１０重量％との樹脂組成物が好ましい。

【００１４】

（ａ）成分の線状低密度ポリエチレンであるエチレン・α－オレフィン共重合体は、メタロセン触媒、特にメタロセン・アルモキサン触媒、または、例えば、国際公開公報ＷＯ９２／０１７２３号公報等に開示されているようなメタロセン化合物と後述するメタロセン化合物と反応して安定なアニオンをなす化合物からなる触媒を使用して、主成分のエチレンと従成分のα－オレフィンとを共重合させることにより得られる。

エチレンは、４０～９８重量％、好ましくは５０～９５重量％、より好ましくは７０～

９３重量％の割合で用いられる。
【００１５】
エチレンと共重合される炭素数が３～３０のα－オレフィンとしては、例えばプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－ヘプテン、４－メチルペンテン－１、４－メチルヘキセン－１、４，４－ジメチルペンテン－１、オクタデセン等が挙げられる。これらの中でも１－ヘキセン、１－オクテン、１－ヘプテン、４－メチル－ペンテン－１が好ましい。
α－オレフィンは、２～６０重量％、好ましくは５～５０重量％、より好ましくは７～３０重量％である。
また、メタロセン触媒としては、次式に示されるメタロセン化合物が挙げられる。
【００１６】
【化１】
ML_x
〔式中、ＭはＺｒ、Ｔｉ、Ｈｆ、Ｖ、Ｎｂ、ＴａおよびＣｒからなる群から選ばれる遷移金属であり、Ｌは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも１個のＬはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のＬは、炭素数１～１２の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3 Ｒ基（ただしＲはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数１～８の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子であり、ｘは遷移金属の原子価である。〕
【００１７】
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえば、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基、などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、４，５，６，７－テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。
【００１８】
これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を２個以上含む場合には、そのうち２個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。
【００１９】
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素数１～１２の炭化水素基はしては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。
【００２０】
SO_3 Ｒで表される配位子としては、ｐ－トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。
このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含むメタロセン化合物は、たとえ

ば遷移金属の原子価が４である場合、より具体的には下記式で示される。

【００２１】

【化２】

$R^2_k R^3_l R^4_m R^5_n M$

（式中、Ｍは上記遷移金属であり、R^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、R^3 、R^4 およびR^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R基、ハロゲン原子または水素原子であり、ｋは１以上の整数であり、ｋ＋ｌ＋ｍ＋ｎ＝４である。）

【００２２】

本発明では上記式$R^2_k R^3_l R^4_m R^5_n M$において、$R^2$ 、R^3 、R^4 およびR^5 のうち少なくとも２個すなわちR^2 およびR^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。またR^4 およびR^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R、ハロゲン原子または水素原子である。

【００２３】

以下に、Ｍがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（ｐ－トルエンスルホナト）、ビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（ｐ－トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル－メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル－フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペン

タジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（ｐ－トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド。

【００２４】

なお、上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は１，２－および１，３－置換体を含み、三置換体は１，２，３－および１，２，４－置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、ｎ－、ｉ－、ｓｅｃ－、ｔｅｒｔ－などの異性体を含む。

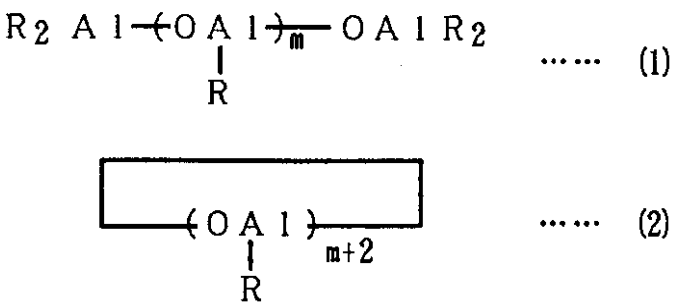
【００２５】

また、上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いることもできる。これらの化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また、炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも２個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

このメタロセン化合物と組み合せて使用されるアルミノオキサンとしては、具体的には一般式（１）および（２）で表されるアルミノオキサン類を例示することができる。

【００２６】

【化３】



〔一般式（１）および（２）において、Ｒはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、ｍは２以上、好ましく５～４０の整数である。〕

【００２７】

ここで、このアルミノオキサンは式（ＯＡｌ（R^1））で表わされるアルキルオキシアル

ミニウム単位および式（ＯＡｌ（R^2））で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位〔ここで、R^1 およびR^2 はＲと同様の炭化水素基を例示することができ、R^1 およびR^2 は相異なる基を表わす〕からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。その場合には、メチルオキシアルミニウム単位（ＯＡｌ（CH_3））を３０モル％以上、好ましくは５０モル％以上、特に好ましくは７０モル％以上の割合で含む混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキサンが好適である。

【００２８】

このようなアルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

（１）吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第１セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

【００２９】

（２）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水を作用させる方法。

（３）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物を反応させる方法。

【００３０】

これらの方法のうちでは、（１）の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても差しつかえない。また、回収された上記アルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後に、溶媒に再溶解してもよい。

【００３１】

アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的に、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリｎ－ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリｓｅｃ－ブチルアルミニウム、トリｔｅｒｔ－ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウム等のトリシクロアルキルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド等のジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド等のジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド等のジアルキルアルミニウムアリーロキシド等が挙げられる。

【００３２】

また、下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【化４】

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

（式中、ｘ、ｙ、ｚは正の数であり、ｚ≧２ｘである。）

これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【００３３】

上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる、またアルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、

シメン等の芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油等の石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物等の炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

【００３４】

メタセロン中の全金属に対するアルミノオキセン中のアルミニウムの比は、約０．５：１～約１０，０００：１、好ましくは約５：１～約１０００：１の範囲である。

更に、メタセロン化合物と反応して安定なアニオンとなる化合物とは、カチオンとアニオンのイオン対から形成されるイオン性化合物あるいは親電子性化合物であり、メタセロン化合物と反応して安定なイオンとなって重合活性種を形成するものである。

【００３５】

具体的には、イオン性化合物は下記式で表される。

【化５】

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

ここで、Ｑはイオン性化合物のカチオン成分であり、カルボニウムカチオン、トロピリウムカチオン、アンモニウムカチオン、オキソニウムカチオン、スルホニウムカチオン、ホスホニウムカチオン等が挙げられ、更には、それ自身が還元され易い金属の陽イオンや有機金属の陽イオンなども挙げられる。

【００３６】

これらのカチオンは特表平１－５０１９５０号公報などに開示されているようなプロトンを与えることができるカチオンだけでなく、プロトンを与えないカチオンでも良い。これらのカチオンの具体例としては、トリフェニルカルボニウム、ジフェニルカルボニウム、シクロヘプタトリエニウム、インデニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリニウム、ジプロピルアンモニウム、ジシクロヘキシルアンモニウム、トリフェニルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウム、トリ（メチルフェニル）ホスホニウム、トリフェニルスルホニウム、トリフェニルオキソニウム、トリエチルオキソニウム、ピリリウム、また、銀イオン、金イオン、白金イオン、パラジウムイオン、水銀イオン、フェロセニウムイオン等が挙げられる。

【００３７】

また、Ｙはイオン性化合物のアニオン成分であり、メタセロン化合物と反応して安定なアニオンとなる成分であって、有機ホウ素化合物アニオン、有機アルミニウム化合物アニオン、有機ガリウム化合物アニオン、有機リン化合物アニオン、有機ヒ素化合物アニオン、有機アンチモン化合物アニオン等が挙げられ、具体的には、テトラフェニルホウ素、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ホウ素、テトラキス（３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル）ホウ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ホウ素、テトラフェニルアルミニウム、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）アルミニウム、テトラキス（３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル）アルミニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミニウム、テトラフェニルガリウム、テトラキス（３，４，５－トリフルオロフェニル）ガリウム、テトラキス（３，５－ジ（トリフルオロメチル）フェニル）ガリウム、テトラキス（３，５－ジ（ｔ－ブチル）フェニル）ガリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ガリウム、テトラフェニルリン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）リン、テトラフェニルヒ素、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ヒ素、テトラフェニルアンチモン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）アンチモン、デカボレート、ウンデカボレート、カルバドデカボレート、デカクロロデカボレー

ト等が挙げられる。

【００３８】

また、親電子性化合物としては、ルイス酸化合物として知られているものの内、メタロセン化合物と反応して安定なアニオンとなって重合活性種を形成するものであり、種々のハロゲン化金属化合物や固体酸として知られている金属酸化物などが挙げられる。具体的には、ハロゲン化マグネシウムやルイス酸性無機化合物などが例示される。

重合方法としては、気相法、スラリー法、溶液法、高圧イオン重合法等を挙げることができる。これらの中では溶液法、高圧イオン重合法が好ましく、特に高圧イオン重合法で製造することが好ましい。

なお、この高圧イオン重合法とは、特開昭５６－１８６０７号、特開昭５８－２２５１０６号の各公報に記載されている、圧力が１００ｋｇ／ｃｍ^2 以上、好ましくは２００～２，０００ｋｇ／ｃｍ^2 、温度が１２５℃以上、好ましくは１３０～２５０℃、特に１５０～２００℃の反応条件下に行なわれるエチレン系重合体の連続的製造法である。

【００３９】

これらメタロセン触媒を用いて得られるエチレン・α－オレフィン共重合体の中でも、メタロセン化合物と、前記式

【化６】

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

で示されるイオン性化合物よりなる触媒を用いて得られたエチレン・α－オレフィン共重合体であって、以下の（１）～（３）の物性、好ましくは更に（４）～（５）の物性を満たすエチレン・α－オレフィン共重合体が好ましい。

【００４０】

（１）ＭＦＲ

ＪＩＳ　Ｋ７２１０によるＭＦＲ（メルトフローレート）が２～３０ｇ／１０分、好ましくは５～２５ｇ／１０分、特に好ましくは１０～２２ｇ／１０分、最も好ましくは１３～２０ｇ／１０分の範囲の物性を示すものである。

該ＭＦＲが上記範囲より大であると成膜が不安定となる。また、ＭＦＲが上記範囲より小さすぎると成形時に膜切れが起こる。

【００４１】

（２）密度

ＪＩＳ　Ｋ７１１２による密度が０．９３５ｇ／ｃｍ^3 以下、好ましくは０．８７～０．９２ｇ／ｃｍ^3 、特に好ましくは０．８８～０．９１３ｇ／ｃｍ^3 、最も好ましくは０．８９～０．９１ｇ／ｃｍ^3 の範囲の物性を示すものである。該密度が上記範囲より大であると、低温ヒートシール性が不良となる。また、密度があまりに小さすぎると、フィルム表面にベタつきが生じ実用性に供し得なくなり、下限は通常０．８６ｇ／ｃｍ^3 程度である。

【００４２】

（３）温度上昇溶離分別によって得られる溶出曲線のピーク温度

エチレン・α－オレフィン共重合体は、温度上昇溶離分別（ＴＲＥＦ：Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ　Ｒｉｓｉｎｇ　Ｅｌｕｔｉｏｎ　Ｆｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ）によって得られる溶出曲線のピークが１つであり、そのピーク温度が２０～８５℃、特に好ましくは３０～７５℃、最も好ましくは４０～７０℃の範囲であり、かつ、このピークの〔ピークの高さ〕／〔ピークの１／２の高さにおける幅〕（Ｈ／Ｗ）が１以上、好ましくは１～２０、特に好ましくは１～１５、最も好ましくは１～１０の範囲の物性を示すものである。また、さらに、該ピークの溶出温度以外の温度において溶出するものが溶出曲線に存在していてもよい〔図４の（ｂ）および（ｃ）参照〕。

【００４３】

該溶出曲線のピーク温度が上記温度を超える場合は低温ヒートシール性が不良となるので実用性がない。
上記Ｈ／Ｗが上記の値未満の場合はベタツキ成分が多くなり、経時的にヒートシール性が不良となるので実用性がない。
【００４４】
温度上昇溶離分別による溶出曲線の測定
温度上昇溶離分別（Ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ Ｒｉｓｉｎｇ ＥｌｕｔｉｏｎＦｒａｃｔｉｏｎａｔｉｏｎ：ＴＲＥＦ）による溶出曲線の測定は、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ａｐｐｌｉｅｄ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ．Ｖｏｌ．２６，４２１７－４２３１頁（１９８１刊）、高分子討論会予稿集 ２Ｐ１Ｃ０９（昭和６３年）の３５０２－３５０４頁の文献に記載に基づいて実施されるもので、図５に示す独立した３つのオーブン〔ＴＲＥＦ用カラムオーブン（ガラスビーズ充填）、バルブオーブン、ＳＥＣカラムオーブン）を持つクロス分別装置を用い、対象となるエチレン系樹脂を溶媒、例えばｏ－ジクロロベンゼンに加熱（１４０℃）して溶解させ、この樹脂溶液を注射器（ｓｙｒｉｎｇｅ）（ｄ）を用いてサンプルループ（ｆ）に注入し、次いで分析開始スイッチを押すことにより測定は自動的に実施される。
【００４５】
即ち、インジェクションバルブ（ｇ）、サンプルバルブ（ｅ）の順に切り替わり一定体積（０．５ｍｌ）の溶液が移動した後、サンプルバルブは、元の位置に戻り、溶液がＴＲＥＦ用カラム（ｈ）の中央に導入されたときインジェクションバルブは元の位置に切り替わる。ＴＲＥＦ用カラムは１４０℃から０℃まで１℃／分の割合で冷却され、樹脂はカラム内の担体（ガラスビーズ）表面にコーティングされる（この際、高結晶性のものから低結晶性のものの順にガラスビーズ表面にポリマー層が形成される）。０℃まで冷却された後、同温度で一定時間（３０分）保持され、ＴＲＥＦカラムからその温度で溶解している樹脂は、１ｍｌ／分の流速でインジェクションバルブ（ｇ）の切り替えによりＳＥＣカラムに送液される。送液後、ＳＥＣカラムで分子サイズの分別が行なわれている間にＴＲＥＦ用カラムは、０℃から１４０℃まで以下の溶出温度で３０分間づつ段階的に昇温した。
温度（℃）：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
【００４６】
この際、ＴＲＥＦ用カラムは次の設定温度まで昇温され一定温度に保持され、この間、先に注入された樹脂溶液は、ＳＥＣカラムで分子サイズでの分別がなされる（ＳＥＣカラムでの各溶出区分の測定は３９分間隔で行なわれる）。分離された溶液は、赤外検出器（Ｐ）で樹脂濃度が検出され、クロマトグラムに関するデータは、コンピューターに保存される。以後、注入、昇温、分子サイズでの分別が繰り返される。図５中、（ａ）は溶剤タンク、（ｂ）は補助ポンプ、（ｃ）はポンプ、（ｄ）は注射器、（ｅ）は六方サンプルバルブ、（ｆ）はサンプルループ、（ｇ）はインジェクションバルブ、（ｈ）はＴＲＥＦカラム、（ｉ）は六方バルブ、（ｊ）は初期標準溶液ループ、（ｋ）はタンク、（ｌ）は停止バルブ、（ｍ）は三方バルブ、（ｎ）は内部フィルター、（ｏ）はＳＥＣカラム、（ｐ）は赤外検出器、（ｑ）は停止バルブ、（ｒ）は廃液タンクである。
【００４７】
内部標準溶液は、樹脂溶液の注入後、一定時間経過して注入されるので、低分子量側の分離に影響しない。
コンピューターに保存されたデータは、微分・積分溶出曲線として処理され出力される（図４参照）。
【００４８】
具体的には、内蔵のデータ処理ソフトを用い、上記測定で得られた各溶出温度区分のクロマトグラムのベースラインを引き、演算処理される。各クロマトグラムの面積を積分され、積分溶出曲線が計算される。また、この積分溶出曲線を温度で微分して、微分溶出曲線

が計算される。計算結果の作図はプリンターに出力される。出力された微分溶出曲線の作図は、横軸に溶出温度を１００℃当たり８９．３ｍｍ、縦軸に微分量（全積分溶出量を１．０に規格し、１℃の変化量を微分量とする）０．１当たり７６．５ｍｍで行う。次に、この微分溶出曲線のピーク高さ（ｍｍ）を１／２高さの幅（ｍｍ）で除した値をＨ／Ｗとする。

【００４９】

このＴＲＥＦ曲線において、まず、低温度域では対象のエチレン系樹脂中の非晶部分、すなわち、エチレン系樹脂中の短鎖分岐の分岐度の多いものが溶出する。溶出温度が上昇すると共に、徐々に分岐度の少ないものが溶出し、ついには分岐の無い直鎖状のエチレン系樹脂部分が溶出し、測定は終了する。

【００５０】

本発明の実施例においては、クロス分別装置として三菱化学（株）製ＣＦＣ
Ｔ１５０Ａ（商品名）を用い、ＴＲＥＦ用カラムにはガラスビーズ製不活性担体が充填されており、ＳＥＣカラムは昭和電工（株）製ＡＤ８０Ｍ／Ｓ（商品名）を三本直列に用い、カラムの内部はポリスチレン系ゲルで充填されたものを用いた。
クロス分別装置のサンプルループ（ｆ）への樹脂溶液の注入は、エチレン系樹脂をｏ－ジクロロベンゼンに濃度が４ｍｇ／ｍｌとなるように溶解した樹脂溶液を０．４ｍｌ注入した。

【００５１】

（４）積分溶出量

上記ＴＲＥＦの測定において、各溶出温度における溶出物の重量分率を積算して求めた積分溶出量が、溶出温度１０℃のとき１０％以下であり、９０℃のとき９０％以上であること、好ましくは溶出温度２０℃のとき１０％以下であり、９０℃のとき９５％以上であること、特に好ましくは溶出温度２０℃のとき５％以下であり、９０℃のとき９７％以上である。

【００５２】

（５）Ｑ値

このエチレン・α－オレフィン共重合体は、サイズ排除クロマトグラフィー（Ｓｉｚｅ Ｅｘｃｌｕｓｉｏｎ Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＳＥＣ）によって求められるＱ値（重量平均分子量／数平均分子量）が４以下、好ましくは３以下、特に好ましくは２．５以下の物性を示すものである。
このエチレン・α－オレフィン共重合体（ａ）５０～９０重量％と、次に示す（１’）、（２’）、（３’）および（４’）の物性を満たす高圧法低密度ポリエチレン（ｂ）５０～１０重量％とを含有する樹脂組成物をヒートシール性樹脂として用いる場合は、更にフィルム成形性がより安定に行うことができる。

【００５３】

（１’）ＭＦＲ

ＪＩＳ Ｋ７２１０によるＭＦＲ（１９０℃、２．１６ｋｇ荷重）が０．１～２０ｇ／１０分、好ましくは１～１３ｇ／１０分、特に好ましくは２～１３ｇ／１０分の範囲の物性を示すものである。
該ＭＦＲが上記範囲より大であると、成膜が不安定となる。また、ＭＦＲが上記範囲より小さすぎると、押出性やフィルム外観が不良となる。

【００５４】

（２’）密度

ＪＩＳ Ｋ７１１２による密度が０．９１５～０．９３ｇ／ｃｍ^3、好ましくは０．９１６～０．９２５ｇ／ｃｍ^3、特に好ましくは０．９１８～０．９２２ｇ／ｃｍ^{3}の範囲の物性を示すものである。
該密度が上記範囲より大であると、低温ヒートシール性が不良となる。また、密度が上記範囲より小さすぎると、フィルム表面にベタつきが多くなる。

【００５５】

（３’）メモリーエフェクト（ＭＥ：Ｍｅｍｏｒｙ　Ｅｆｆｅｃｔ：復元効果）
ＭＥ（３ｇ）は、１．６以上、好ましくは１．８以上、特に好ましくは２．０以上、最も好ましくは２．３以上の物性を示すものである。
該ＭＥが上記値より小さすぎると成膜が不安定となり好ましくない。
なお、上記ＭＥ（３ｇ）の測定は、ＪＩＳ　Ｋ７２１０で使用されるメルトインデクサーを使用し、測定条件をシリンダー温度２４０℃、定速押出量３ｇ／分に設定して、以下のように実施される。
【００５６】
装置にサンプルを充填し、ピストンのみを乗せ、６分後に規定の押出速度をかける。次に、エチルアルコールを入れたメスシリンダーをオリフィス直下に置き、真っ直ぐな押出物を採取する。
採取した押出物の直径（Ｄ）をマイクロメーターで測定し、ダイスのオリフィス径をD_0として、次式によりＭＥが求められる。
$ME = D / D_0$
【００５７】
（４’）メルトテンション（ＭＴ：Ｍｅｌｔ　Ｔｅｎｓｉｏｎ：破断時溶融張力）
ＭＴが１．５ｇ以上、好ましくは２．５ｇ以上、特に好ましくは５ｇ以上のものである。
ＭＴが小さすぎると、加工性の改良効果が少なくなるので、好ましくない。
本発明で用いる該高圧法低密度ポリエチレンは、ＭＥ（３ｇ）とＭＴが以下の関係を有する。
$ME \geqq 〔0.05 \times MT + 1.3〕 / g$
【００５８】
この高圧法低密度ポリエチレンは、サイズ排除クロマトグラフィー（ＳｉｚｅＥｘｃｌｕｓｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＳＥＣ）によって求められるＱ値（重量平均分子量／数平均分子量）が５～３０、特に好ましくは７～２５、最も好ましくは１０～２０の物性を示すものである。
このような高圧法低密度ポリエチレンは、市販品の中から適宜選んで使用することができるが、中でも、反応温度２２０℃以上、反応圧力１，７００ｋｇ／ｃｍ^2 以下でオートクレーブ法にて製造されたポリエチレンを使用するのが好ましい。
【００５９】
エチレン・α－オレフィン共重合体（ａ）と高圧法低密度ポリエチレン（ｂ）との配合割合は、成分（ａ）が５０～９９重量％で成分（ｂ）が１～５０重量％、好ましくは成分（ａ）が５５～９０重量％で成分（ｂ）が１０～４５重量％、特に好ましくは成分（ａ）が６０～８５重量％で成分（ｂ）が１５～４０重量％である。
【００６０】
この成分（ａ）と成分（ｂ）よりなるヒートシール性樹脂組成物の物性としては、望ましくは、ＭＦＲが５～２５ｇ／１０分、好ましくは８～２０ｇ／１０分であり；密度が０．８７～０．９３２ｇ／ｃｍ^3 、好ましくは０．８９～０．９１２ｇ／ｃｍ^3 であり；Ｑ値が２～１０、好ましくは３～６であり；ＭＥ（３ｇ）が１．２～２．３、好ましくは１．５～２．０であり；ＭＴが１．０ｇ以上、好ましくは１．５ｇ以上であり；且つ該樹脂組成物のＭＥとＭＴの関係が次式
$ME \geqq 〔0.2 \times MT + 1〕 / g$
を満足するものが好適である。
【００６１】
ヒートシール性樹脂層（ＩＩ）の肉厚は１～１０μｍ、好ましくは２～８μｍである。
この肉厚は中空成形時に接着剤層のフィルムがパリソンの溶融ポリエチレンやポリプロピレンの熱により溶解し、成形品とラベルが強固に接着するために１μｍ以上必要であり、また、１０μｍを越えるとラベルがカールし、オフセット印刷が困難となったり、ラベルを金型へ固定することが困難となるので好ましくない。
【００６２】

前述したようにラベルのヒートシール性樹脂層には、中空成形時のブリスターの発生を防止するために、特開平２－８４３１９号公報、特開平３－２６０６８９号公報に記載するようにエンボス加工を施こすことが好ましい。
そのエンボス模様は、例えば２．５４ｃｍ当り５～２５線のエンボス加工であって、このエンボス加工の谷の深さが１～８μｍ（ミクロン）であって、かつ、ヒートシール性樹脂層の肉厚の１／３以上である。エンボス加工は、射出成形用ラベルには必要がない。
【００６３】
これらのインモールド成形用ラベルは必要あればコロナ放電加工等によって表面の印刷性、接着性を改善しておくことができる。
印刷は、グラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷などの印刷を施して、バーコード、製造元、販売会社名、キャラクター、商品名、使用方法などが印刷されたものを使用することができる。
【００６４】
印刷及びエンボス加工されたラベル（１）は、打抜加工により必要な形状寸法のラベルに分離される。このインモールド成形用ラベルは容器表面の一部に貼着される部分的なものであってもよいが、通常はカップ状容器の側面を取巻くブランクとして、中空成形では瓶状容器の表及び裏に貼着されるラベルとして製造される。
【００６５】
（インモールド成形）
このインモールド成形用ラベルは、該ラベルを差圧成形金型の下雌金型のキャビティ内にラベルの印刷側が金型のキャビティ面に接するように設置した後、金型吸引により金型内壁に固定され、次いで容器成形材料樹脂シートの溶融物が下雌金型の上方に導かれ、常法により差圧成形され、ラベルが容器外壁に一体に融着されたラベル貼合容器が成形される。
【００６６】
差圧成形は、真空成形、圧空成形のいずれも採用できるが、一般には両者を併用し、かつプラグアシストを利用した差圧成形が好ましい。また、このラベルは、溶融樹脂パリソンを圧空により金型内壁に圧着する中空成形にも適用可能である。
このようにして製造されたラベル貼合容器は、ラベル（１）が金型内で固定された後に、ラベルと樹脂容器が一体に成形されるので、ラベル（１）の変形もなく、容器本体とラベル（１）の密着強度が強固であり、ブリスターもなく、ラベルにより加飾された外観が良好な容器となる。
【００６７】
【実施例】
以下に実施例及び比較例よりなる本発明を更に具体的に説明する。
〔Ｉ〕物性の測定方法と評価方法
実施例及び比較例における物性の測定と評価は、以下に示す方法によって実施した。
（１）物性の測定
（ａ）ＭＦＲ：ＪＩＳ　Ｋ７２１０に準拠（１９０℃，２．１６ｋｇ荷重）
（ｂ）密度：ＪＩＳ　Ｋ７１１２に準拠
（ｃ）ＭＥ（Ｍｅｍｏｒｙ　Ｅｆｆｅｃｔ：復元効果）：ＪＩＳ　Ｋ７２１０で使用されるメルトインデクサーを使用し、測定条件をシリンダー温度２４０℃、低速押出量３ｇ／分に設定して行なった。
【００６８】
装置にサンプルを充填し、ピストンのみを乗せ、６分後に規定の押出速度をかける。次に、エチルアルコールを入れたメスシリンダーをオリフィス直下に置き、真っ直ぐな押出物を採取する。採取した押出物の直径（Ｄ）をマイクロメーターで測定し、ダイスのオリフィス径をD_0として次式によりＭＥを求める。
$ME = D / D_0$
【００６９】

（ｄ）溶出曲線の測定
図５の装置を用いて前述の如く測定した。
（ｅ）Ｑ値：サイズ排除クロマトグラフィー（Ｓｉｚｅ　ＥｘｃｌｕｓｉｏｎＣｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ：ＳＥＣ）を用いて、以下に示す測定条件下で測定し、重量平均分子量／数平均分子量よりＱ値を求めた。単分散ポリスチレンで、ユニバーサルな検量線を作成し、直鎖のポリエチレンの分子量として計算した。
【００７０】
（ｆ）ＭＴ（Ｍｅｌｔ　Ｔｅｎｓｉｏｎ：破断時溶融張力）：東洋精機社製キャピログラフ１－Ｂにて、試験温度１９０℃、押出速度１ｃｍ／分、押し出された溶融樹脂を引き取る際の引き取り速度を徐々に速くして、樹脂フィラメントが破断した時の応力とする。なお、使用したダイ径は、長さ８．００ｍｍ、内径２．０９５ｍｍ、外径９．５０ｍｍである。
【００７１】
（ｇ）ラベル打抜性
（株）ダンベル製の２０ｍｍ×８０ｍｍのスーパーストレートカッターを用いてラベルを５０枚重ねたものを垂直に打抜き、その後その切断面に付着したヒートシール性樹脂のヒゲ（切断時のカス）の発生の度合いを目視にて評価した。
○――発生なし
△――やや発生するが実用上問題なし
×――実用上問題となる。
【００７２】
（ｈ）ラベルの容器への密着強度
貼着されたラベルを１５ｍｍ幅に切り取り、ラベルと容器との間の接着強度を、島津製作所製の引張試験機「オートグラフ　ＡＧＳ－Ｄ形」を用い、３００ｍｍ／ｍｉｎの引張速度で、Ｔ字剥離することにより求めた。
【００７３】
（ｉ）ラベルの熱収縮の有無
ラベルの収縮による容器の変形を、以下の方法にて評価した。
成形下２日後に、５個の容器につき、ラベル貼着面とラベルの貼着されていない面の２か所の胴回り寸法を、それぞれノギスで正確に測定した。両者の寸法の差がいずれも１ｍｍ未満であれば○（良好）、１～２ｍｍのものがあれば△、２ｍｍを超えるものがあれば×（不良）とした。
【００７４】
（ｊ）摩擦係数
ＡＳＴＭ　Ｄ－１８９４に準じ、ラベルの被印刷面と、ヒートシール層を設けた面との静摩擦係数を、（株）オリエンテック製引張試験機ＲＴＭ－２５０を用いて測定した。
【００７５】
（ｋ）ラベルの金型内への挿入適性
６０ｍｍ×１１０ｍｍに打抜いたラベルを、ぺんてる（株）製の自動ラベル供給装置にて、１００枚連続で、ブロー成形用割型へ供給を行なった時のミス（２枚差しや、型よりラベルが落下する）の回数を計測した。
○――１回もミスが発生しない
△――１～５枚ミスが発生する
×――６枚以上ミスが発生する。
【００７６】
エチレン・α－オレフィン共重合体の製造例
触媒の調製は、特開昭６１－１３０３１４号公報に開示された調製方法で実施した。すなわち、錯体エチレンービス（４，５，６，７－テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロライド２．０ミリモルに、東洋ストファー社製メチルアルモキサンを上記錯体に対し１，０００モル倍加え、トルエンで１０リットルに希釈して触媒溶液を調製し、以下の

方法で重合を行なった。内容積１．５リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器にエチレンと１－ヘキセンとの混合物をエチレンの組成が８０重量％となるように供給し、反応器内の圧力を１，６００ｋｇ／ｃｍ^2 に保ち、１６０℃で反応を行なった。

【００７７】

反応終了後、ＭＦＲが１８ｇ／１０分、密度が０．８９８ｇ／ｃｍ^3 、Ｑ値が１．９、ＴＲＥＦ溶出曲線のピークが１つであり、そのピーク温度が５０℃、該ピーク温度のＨ／Ｗが１．５のエチレン・α－オレフィン共重合体（１－ヘキセン含量２２重量％）を得た。積分溶出量は、１０℃で２．１％、２０℃で３．０％、８０℃で１００％であった。

【００７８】

高圧法低密度ポリエチレンの製造例

反応温度２６０℃、反応圧力１，５００ｋｇ／ｃｍ^2 で、オートクレーブ法にて製造した。ＭＦＲが４ｇ／１０分、密度が０．９２ｇ／ｃｍ^3 、ＭＥが２．４、Ｑ値が１０の高圧法低密度ポリエチレンを得た。

【００７９】

ラベルの製造例

（実施例１）

（１）三菱化学（株）製ポリプロピレン“三菱ポリプロＭＡ－８”（商品名、融点１６４℃）６７重量部、三菱化学（株）製、高密度ポリエチレン“三菱ポリエチＥＹ－４０”（商品名、融点１３２℃、密度０．９５０ｇ／ｃｍ^3 ）１０重量部および粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末２３重量部よりなる樹脂組成物（Ａ）を押出機を用いて溶融混練したのち、ダイより２５０℃の温度でシート状に押出し、約５０℃の温度となるまでこのシートを冷却した。

次いで、このシートを約１５３℃に加熱したのち、ロール群の周速度を利用して縦方向に４倍延伸して、一軸延伸フィルムを得た。

【００８０】

（２）別に、三菱化学（株）製ポリプロピレン“三菱ポリプロＭＡ－３”（商品名；融点１６５℃）５１．５重量部、密度０．９５０ｇ／ｃｍ^3 の高密度ポリエチレン“ＥＹ－４０”３．５重量部、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末４２重量部、粒径０．８μｍの酸化チタン粉末３重量部よりなる組成物（Ｂ）を別の押出機を用いて２４０℃で溶融混練し、これを前記縦延伸フィルムの表面にダイよりフィルム状に押し出し、積層した。

【００８１】

他方、それぞれ別々の押出機を用い、ポリプロピレン“ＭＡ－３”５１．５重量部、高密度ポリエチレン“ＥＹ－４０”３．５重量部、粒径１．５μｍの炭酸カルシウム粉末４２重量部および粒径０．８μｍの酸化チタン粉末３重量部よりなる組成物（Ｃ）と、ヒートシール性樹脂層用として、前記製造例で得たエチレン・α－オレフィン（１－ヘキセン）共重合体７５重量％と、前記製造例で得た高圧法低密度ポリエチレン２５重量％との樹脂組成物（ＩＩ）を２００℃で溶融混練し、一台の共押出ダイに供給しダイ内で積層し、その後、ダイよりそれぞれフィルム状に押し出し、前記（Ａ）の縦方向４倍延伸フィルムの裏面に押出ラミネートした。

【００８２】

この四層フィルム（Ｂ／Ａ／Ｃ／ＩＩ）をテンターオーブンに導き、１５５℃に加熱した後テンターを用いて横方向に７倍延伸し、次いで１６４℃で熱セットし、更にコロナ放電処理をし、５５℃迄冷却し、耳部をスリットして、密度０．７９０ｇ／ｃｍ^3 、肉厚が１００μｍ（Ｂ／Ａ／Ｃ／ＩＩ＝３０／４０／２５／５μｍ）の四積構造の微多孔性樹脂延伸フィルムを得た。

【００８３】

この四層構造の積層延伸樹脂フィルムの紙状層（Ｂ）側にオフセット印刷を施した後、エンボスロールに通して１．２７ｍｍ間隔（２０線）、谷の深さ８μｍのドットをヒートシール性樹脂層（ＩＩ）側にエンボス加工した。該エンボス加工の模様の拡大図は図２に示すとおりのものである。層（ＩＩ）のベック平滑度は４８０秒であった。

【００８４】
次いで、これを打抜加工して中空成形用ラベル（横６０ｍｍ、縦１１０ｍｍ）とした。
このラベルをブロー成形用割型の一方に真空を利用して印刷面が金型と接するように固定した後、密度０．９６０ｇ／ｃｍ^3、メルトインデックス０．８ｇ／１０分の高密度ポリエチレン“三菱ポリエチＨＤ　ＢＺ－５３Ａ”（商品名）（融点１３４℃）のパリソンを２３０℃で溶融押出し、次いで割型を型締した後、４．２ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧空をパリソン内に供給し、パリソンを膨張させて型に密着させて容器状とするとともにラベルと融着させ、次いで型を冷却し、型開きをしてラベル貼合中空容器を得た。
【００８５】
このラベル貼合中空容器は印刷の退色もなく、ラベルの収縮やブリスターの発生も見受けられなかった。容器とラベルの密着強度は７５０ｇ／１５ｍｍ幅であった。
又、パリソンとして、高密度ポリエチレンに代えて、ＭＦＲが１．０ｇ／１０分のプロピレン単独重合体を用いたところ、容器とラベルとの密着強度は６２０ｇ／１５ｍｍ幅であった。
他の物性を表１に示す。
【００８６】
（実施例２）
（１）メルトフローレート（ＭＦＲ）０．８ｇ／１０分、融点１６４℃のホモポリプロピレン７０重量％、融点１３４℃の高密度ポリエチレン１２重量％及び平均粒径１．５μｍの重質炭酸カルシウム１８重量％を配合（Ａ）し、２７０℃に設定した押出機にて混練した後、シート状に押し出し、冷却装置により冷却して、無延伸シートを得た。次いで、このシートを１４５℃に加熱した後、縦方向に５倍延伸して（Ａ層）の縦方向５倍延伸フィルムを得た。
【００８７】
（２）ＭＦＲ４ｇ／１０分、融点１６４℃のホモポリプロピレン５１．５重量％、高密度ポリエチレン３．５重量％および粒径１．２μｍの炭酸カルシウム４５重量％よりなる組成物（Ｃ）と、ＭＦＲ４．０ｇ／１０分のホモポリプロピレン４１．５重量％、高密度ポリエチレン３．５重量％および粒径１．５μｍの炭酸カルシウム５５重量％よりなる組成物（Ｂ）を、それぞれ別々の押出機を用いて２５０℃で溶融混練し、これを一台の共押出ダイに供給し、ダイ内で積層し、次いで２５０℃で共押出し、上記（１）の（Ａ層）の縦延伸フィルムの表面側に積層した。
【００８８】
（３）一方、ＭＦＲが４．０ｇ／１０分のホモポリプロピレン５１．５重量％、高密度ポリエチレン３．５重量％および粒径１．２μｍの炭酸カルシウム４５重量％よりなる組成物（Ｃ）と、前記製造例で得たＭＦＲ１８ｇ／１０分、密度０．８９８ｇ／ｃｍ^3、Ｑ値１．９のエチレン・１－ヘキセン共重合体、７５重量％と、同じく前記製造例で得たＭＦＲが４ｇ／１０分、密度０．９２ｇ／ｃｍ^3、ＭＥが２．４、Ｑ値が１０の高圧法低密度ポリエチレン２５重量％よりなるヒートシール性樹脂組成物（ＩＩ）をそれぞれ別の押出機を用いて２７０℃の温度で溶融混練した後、一台のダイに供給して、該ダイ内で積層した後、この積層物をダイよりフィルム状に押し出して、前記（Ａ層）の縦方向５倍延伸フィルムの裏面側に（ＩＩ）層が外側になるように押し出し、これを積層した。
【００８９】
（４）次いで、この積層フィルムを約１５５℃まで再加熱した後、横方向に７倍延伸し、次いで紙状層（Ｂ層）にコロナ放電処理を行なった後、これを５５℃まで冷却した後、金属ロールとゴムロールよりなるエンボスロールに通して、該積層構造フィルムのＤ層側に、０．３ｍｍ間隔（８０線）、谷部の深さ５μｍのドットを有するグラビア型のパターンをエンボス加工した。
ついで耳部をスリットして、密度が０．９１ｇ／ｃｍ^{3}のインモールド成形用ラベル用紙を得た。
このヒートシール性樹脂（ＩＩ）層のベック平滑度は７５０秒であった。

【００９０】
（実施例３～５、比較例１～３）
ヒートシール性樹脂組成物（ＩＩ）として、表１に示す樹脂組成物を用いる他は、実施例２と同様にしてインモールド成形用ラベル用紙を得た。これら実施例、比較例で得たラベル用紙をオフセット印刷、断裁及び打抜加工して、インモールド用ラベル（１）（横６０ｍｍ、縦１１０ｍｍ）を得た。このラベルの摩擦係数、オフセット連続印刷性、ラベル打ち抜き適性の評価を行なった。
【００９１】
又、これらのインモールド用ラベル（１）をブロー成形用割型の一方に真空を利用して印刷面側が金型と接するように固定した後、高密度ポリエチレン（融点１３４℃）のパリソンを２００℃で溶融押出し、次いで割型を型締めした後、４．２ｋｇ／ｃｍ^2 の圧空をパリソン内に供給し、パリソンを膨張させて型に密着させて容器状とすると共にインモールド用ラベルと融着させ、次いで該型を冷却した後、型開きをしてラベルが貼着した中空容器を取り出した。
【００９２】
このもののブリスターの発生の有無、ラベルの熱収縮の有無、ラベルの密着強度を表１に示す。
又、パリソン材料として、高密度ポリエチレンに代えて、プロピレン単独重合体（融点１６５℃、ＭＦＲ１．０ｇ／１０分）を用い、２３０℃でパリソンを押し出す他は同様にしてラベル貼合中空容器を得た。
評価結果を表１に示す。
【００９３】
【表１】

表　1

			実施例				比較例			実施例
			1	2	3	4	1	2	3	5
ヒートシール性樹脂層（D）組成（重量%）	製造例のエチレン・ヘキレン－１共重合体		75	75	60	80	－	－	－	100
	製造例の高圧法低密度ポリエチレン		25	25	40	20	－	－	－	－
	低密度ポリエチレン，ＬＫ－３０		－	－	－	－	50	100	－	－
	エチレン・アクリル酸メチル共重合体		－	－	－	－	25	－	－	－
	チグラー法　線状低密度ポリエチレン*		－	－	－	－	25	－	－	－
	軟化点 108℃のエチレン・酢酸ビニル共重合体		－	－	－	－	－	－	95	－
	ジブチルフタレート		－	－	－	－	－	－	5	－
性能評価	密着強度(g/15mm)	高密度ポリエチレン	750	760	750	800	690	650	560	830
		ポリプロピレン	620	630	600	650	310	0	220	670
	ブリスターの発生	高密度ポリエチレン	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
		ポリプロピレン	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し
	打抜時のヒゲ発生の程度		○	○	○	○	○	○	△	○
	静摩擦係数		0.66	0.65	0.61	0.67	0.62	0.61	0.70	0.66
	印刷時の給排紙性		良好	良好	良好	良好	良好	良好	やや紙ぞろいが劣るが問題はない	良好
	ラベルの熱収縮		○	○	○	○	○	○	○	○
	ラベルの挿入適性		○	○	○	○	○	○	○	○

＊三井石油化学工業（株）製線状低密度ポリエチレン（エチレン・ブテン－１共重合体；密度0.９１５ｇ／cm^3）

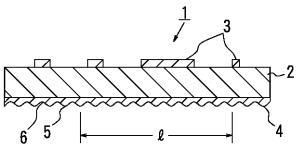
【００９４】

【発明の効果】

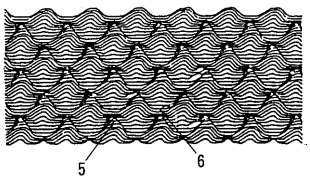
ラベルの打ち抜き時のヒゲの発生がなく、高密度ポリエチレン中空容器は勿論のこと、ポリプロピレン容器とも良好な密着性を示すインモールド成形用ラベルが得られた。

【図面の簡単な説明】
【図１】インモールド成形用ラベルの断面図である。
【図２】インモールド成形用ラベルの裏面からみた平面の拡大図（表面粗さ計で測定した図で示す）である。
【図３】インモールド成形用ラベルの部分断面拡大図である。
【図４】ＴＲＥＦ曲線である。
【図５】樹脂の温度上昇溶融分別（ＴＲＥＦ）を測定に用いる装置のフロシートである。
【符号の説明】
１：ラベル
２：熱可塑性樹脂フィルム基材層（Ｉ）
３：印刷
４：ヒートシール樹脂層（ＩＩ）
５：エンボス模様の山
６：エンボス模様の谷

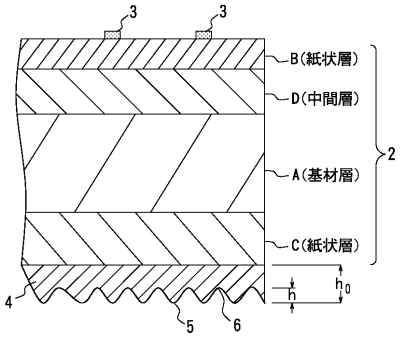
【図１】



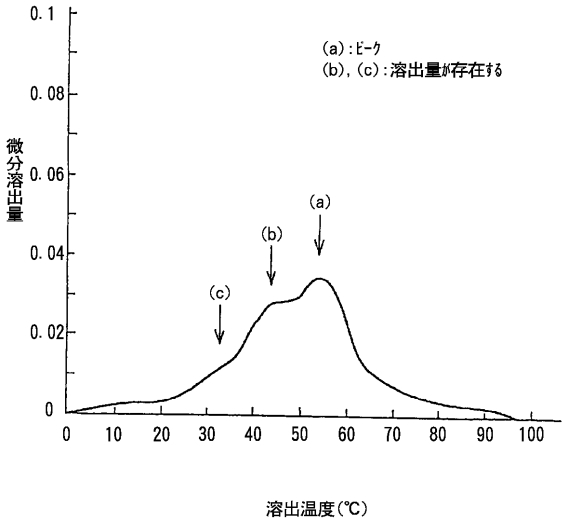
【図２】



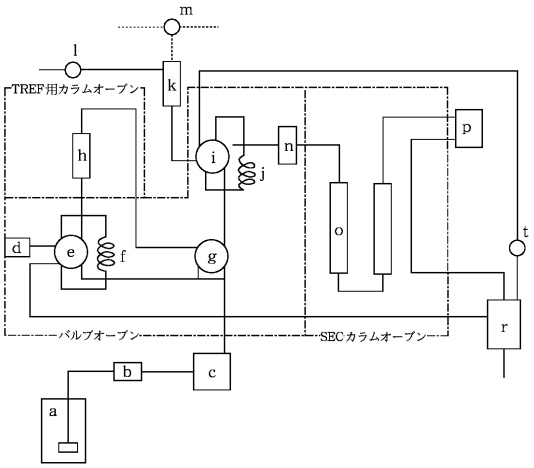
【図３】



【図４】



【図５】



クロス分別装置の概略図

フロントページの続き

(72)発明者　西澤　孝利
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田２３番地　王子油化合成紙株式会社　鹿島工場内
(72)発明者　椎名　真樹
茨城県鹿島郡神栖町大字東和田２３番地　王子油化合成紙株式会社　鹿島工場内
(72)発明者　安田　順一
東京都千代田区神田駿河台４丁目３番地　王子油化合成紙株式会社　市場開発部内
(72)発明者　池野　　元
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社　四日市総合研究所内
(72)発明者　七條　佳子
三重県四日市市東邦町１番地　三菱化学株式会社　四日市総合研究所内

審査官　大島　祥吾

(56)参考文献　特開平０２－２１７２２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０８０７０２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２６０６８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０８４３１９（ＪＰ，Ａ）
実開平０１－１０５９６０（ＪＰ，Ｕ）
特開平０７－１６６３２８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B29C45/00～45/84
B29C 49/24
B32B 27/32
G09F　3/04