

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
G09F 3/02

(11) 공개번호 특2002 - 0008800
(43) 공개일자 2002년01월31일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 0044482
(22) 출원일자 2001년07월24일

(30) 우선권주장 JP - P - 2000 - 00221735 2000년07월24일 일본(JP)
JP - P - 2001 - 00026954 2001년02월02일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시키가이샤 유포 코포레손
우즈기 미쯔루
일본국 도쿄도 지요다쿠 간다스루가다이 4쵸메 3반치

(72) 발명자 니시자와 다카또시
일본 이바라끼켄 가시마군 가미스마찌 도와다 23 유포 코포 레이션 가시마 고쥬 나이
시이나 마사끼
일본 이바라끼켄 가시마군 가미스마찌 도와다 23 유포 코포 레이션 가시마 고쥬 나이

(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 회부성형용 라벨 및 라벨이 부착된 수지 성형품

요약

라벨은 (I) 열가소성 수지필름 베이스층, (II) 중간층, 및 (III) 용융성 수지층을 포함하며, 상기 중간층 (II) 는 열가소성 수지 및 대전방지제를 포함한다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 은 본 발명의 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

도 2 는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

도 3 은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 라벨이 부착된 용기의 제조를 위해 중공벽(cavity wall)과 접촉되어 금형에 삽입되는, 회부성형(in - mold decorating)용 라벨에 관한 것이다. 회부성형을 위해 바람직한 성형방법에는 열가소성 수지 열 패리슨의 취입성형, 용융된 열가소성 수지의 사출성형, 및 열연화 열가소성 수지 시트의 진공성형 또는 압축성형이 포함된다. 본 발명은 또한 라벨이 부착된 수지 성형품에 관한 것이다.

라벨이 부착된 용기의 제조를 위한 회부성형은 라벨을 금형에 삽입하고, 이어 수지를 금형에서 1 차 성형시킨 후 사출성형, 취입성형, 차압성형, 발포 등으로 용기로 2 차 성형시킴으로써 수행된다 (참조, 예, JP - A - 58 - 69015 및 EP 2 54923). 회부성형용으로 공지된 라벨에는 그라비아 인쇄 수지필름, 다색 오프셋 인쇄 합성 용지 (참조, 예, JP - B - 2 - 7 814 및 JP - A - 2 - 84319), 및 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌 또는 에틸렌 - 비닐 아세테이트 공중합체로 적층된 알루미늄 호일로 구성되고, 알루미늄 호일이 그라비아 인쇄된 알루미늄 라벨이 포함된다.

금형 내벽의 소정의 위치에 라벨을 공급하는 자동 라벨 공급기를 이용하여 회부성형을 실시하는 경우, 라벨이 충분한 대전방지성을 갖지 않거나 또는 라벨 더미가 특히 저습도 환경 또는 겨울에 탈정전되지 않게 되면, 둘 이상의 라벨이 동시에 잘못 공급되거나, 또는 라벨이 정확한 위치에 공급되지 않거나, 또는 라벨이 쓸모없이 떨어지는 바람직하지 못한 결과가 발생하게 된다.

대전방지성이 불충분한 라벨에는 또한 인쇄, 특히 오프셋인쇄에서 공급의 어려움이 수반되고, 인쇄기의 빈번한 중지 및 재가동을 필요로한다.

전술한 불편한 점을 해소하기 위해서, 다음과 같은 해결 방안이 제안되었다 : (1)폴리에틸렌 수지를 통상적으로 포함하는 용융성(heat - sealed) 수지 층에, 소르비탄 모노올레이트 또는 글리세롤 모노스테아레이트와 같은 이행성(migrating) 저분자 대전방지제가 혼입된 회부성형용 라벨; 및 (2) 용융성 폴리에틸렌 수지 층상에 폴리옥시에틸렌 유도체와 같은 저분자 대전방지제의 대전방지피복을 적용하여 건조시킨 회부성형용 라벨.

그러나, 제안된 라벨 (1) 및 (2) 모두의 대전방지성은 지속기간이 짧다. 또한, 라벨 (1) 은 용융성 수지층 내의 대전방지제가 표면으로 이행하여 융합결합성을 상당히 훼손하여, 라벨이 부착되지 않은 용기 및 블리스터된 라벨이 부착된 용기와 같은 불합격품의 발생을 초래하는 단점을 갖는다.

이러한 문제점을 해결하기 위해, 비점착성의 장기 대전방지제인 폴리에테르 에스테르 아마이드 수지를 용융성 수지에 혼입시키는 것이 제안되었다 (참조 JP - A - 11 - 352888). 그러나, 용융성수지에 혼입하여 T - 다이를 통해 필름으로 압출하는 경우, 폴리에테르 에스테르 아마이드는 T - 다이의 배출구 부근에 축적 및 열화되어 상당량의 소위 수지와 유사한 오염물을 형성하거나, 또는 용융성수지 층과 접촉되는 생산라인의 롤상에 분진을 축적시킨다. 이러한 오염물 및 분진은 필름 결함을 유발할 수 있기 때문에, 다이 또는 롤의 청소를 위해 생산라인을 종종 가동 중지시켜야 한다.

따라서, 전술한 문제점이 극복된 회부성형용 라벨이 상당히 요망된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 전술한 수지와 유사한 오염물을 발생시키지 않는 회부성형용 라벨을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 라벨 생산라인에서 롤을 오염물시키지 않는 회부성형용 라벨을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 작업환경과 무관하게 인쇄, 절단, 블랭킹, 및 금형내 삽입시 불충분한 대전방지성으로 인해 유발되는 불편이 없는 회부성형용 라벨을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 고접착강도를 보이는 회부성형용 라벨을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 용기에 고접착강도를 보이는 회부성형용 라벨을 제공하는 것이다.

상기 및 기타 목적은 현재 본 발명에 의해 달성되어지며, 이의 첫 번째 구현예는 하기의 성분들을 포함하는 회부성형용 라벨을 제공한다 :

(I) 열가소성 수지 필름 베이스 층;

(II) 하기 성분들을 포함하고 베이스층에 적층된 중간층 :

(a) 열가소성 수지 조성물, 및

(b) 1 종이상의 대전방지제; 및

(III) 중간층에 적층된 용융성 수지층.

본 발명의 또 다른 구현예는 열융합 결합에 의해 전술한 라벨이 통합 부착되어 있는, 라벨이 부착된 수지 성형품을 제공한다.

본 발명의 또다른 구현예는 전술한 라벨을 포함하는 라벨이 부착된 수지 성형품을 제공한다.

본 발명의 또다른 구현예는 전술한 라벨을 금형에 위치시키고, 라벨과 접촉된 금형 내에 성형성 수지를 넣은 후, 성형성 수지를 라벨이 포함된 제품으로 1 차 성형 또는 2 차 성형시키는 것을 포함하는 라벨링 방법을 제공한다.

본 발명 및 많은 부수된 이의 이점의 좀더 완전한 이해는 첨부된 도면과 관련하여 고려하는 경우 하기 상술된 기재내용을 참조함으로써 좀더 잘 이해됨에 따라 쉽게 얻어질 것이다:

도 1 은 본 발명의 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

도 2 는 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

도 3 은 본 발명의 또 다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 다양한 기타 목적, 특징 및 부수적 이점은 본 발명의 바람직한 구현예의 하기 상술된 기재내용을 좀더 잘 이해함에 따라 좀더 완전히 이해될 것이다.

도 1 은 본 발명의 구현예에 따른 회부성형용 라벨 (1) 의 단면도이다. 나타난 라벨 (1) 은 인쇄층 (2) 을 갖는 열가소성수지 필름 베이스층 (I), 중간층 (II), 및 라벨의 블리스터를 방지하기 위하여 엠보싱된 용융성 수지층 (III)으로 구성된다. 엠보싱 패턴은 상부 (6) 및 저부 (7) 을 갖는다,

도 2 는 본 발명의 또다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 단면도이다. 이 구현예에서, 열가소성 수지 필름 베이스 층 (I) 은 (B) 표면층, (A) 코어층, 및 (C) 이면층으로 구성되며, 용융성 수지층 (III)은 엠보싱되어 있다. 라벨은 추가로 이면층 (C)와 용융성 수지층 (III)사이에 중간층 (II)를 포함한다.

도 3 은 본 발명의 또다른 구현예에 따른 회부성형용 라벨의 개략적 단면도이다. 이 구현예에서, 열가소성 수지 필름 베이스층 (I) 는 (B) 표면층 및 (A) 코어층으로 구성되고, 용융성 수지층 (III) 는 엠보싱되어 있다. 라벨을 추가로 코어 층 (A) 와 용융성 수지층 (III)사이에 중간층 (II)를 포함한다.

바람직하게는, 본 발명의 라벨은 하기를 포함하는 다층필름이다 : (I) 열가소성 수지 필름 베이스층; (II) 중간층; 및 (III) 용융성 수지층; 여기에서 중간층 (II)는 (a) 열가소성 수지 조성물 및 (b) 대전방지제를 포함한다.

용융성 수지층 (III) 은 바람직하게는 표면이 엠보싱된다.

중간층 (II)에 존재하는 대전방지제는 바람직하게는, 주성분으로, 폴리아미드 공중합체, 특히 폴리에테르 에스테르 아미드를 포함한다.

중간층 (II)의 열가소성 수지 조성물은 바람직하게는 (a) 50 내지 95 중량%의 열가소성 수지, (b) 5 내지 35 중량%의 폴리에테르 에스테르 아미드, 및 (c) 0 내지 10 중량%의 폴리아미드 수지를 포함하며, 이중 성분 (a) 는 바람직하게는 폴리올레핀 수지이다.

열가소성 수지에 대한 상기 범위에는 특히 55, 60, 65, 70, 75, 80 및 85 중량%가 포함된다. 폴리에테르 에스테르 아미드에 대한 상기 범위에는 특히 10, 15, 20, 25 및 30중량%가 포함된다. 폴리아미드 수지에 대한 상기 범위에는 특히 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 및 9중량%가 포함된다.

열가소성 수지 조성물이 추가로 (d) 0.01 내지 5중량%의 금속염 및/또는 (e) 0.5 내지 10 중량%의 이오노머 및/또는 (f) 1 내지 20중량%의 개질된 저분자 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다.

금속염에 대한 상기 범위에는 특히 0.05, 0.1, 0.5, 1.0, 1.1, 1.5, 2, 3, 4 및 4.5 중량%가 포함된다. 이오노머에 대한 상기 범위에는 특히 0.75, 1.0, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 9중량%가 포함된다. 개질된 저분자 폴리에틸렌에 대한 상기 범위에는 특히 1.1, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 16, 17, 18 및 19중량%가 포함된다.

용융성 수지층 (III)은 바람직하게는 10 내지 60%의 결정성, 10,000 내지 40,000의 수평균분자량, 및 50 내지 130 °C의 용점을 갖는 폴리에틸렌 수지를 포함한다.

폴리에틸렌 수지 결정성에 대한 상기 범위에는 특히 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 및 55중량%가 포함된다. 수평균분자량에 대한 상기 범위에는 특히 12,000, 15,000, 17,000, 20,000, 25,000, 30,000 및 35,000 이 포함된다. 용점에 대한 상기 범위에는 특히 55, 60, 65, 75, 85, 95, 100, 105, 110, 115, 120 및 125°C가 포함된다.

중간층 (II) 및 용융성 수지층 (III) 각각은 바람직하게는 0.5 내지 20 μ m의 두께를 갖는다. 이 범위에는 특히 0.75, 1.0, 1.1, 2, 5, 7, 10, 12, 15, 17 및 19 μ m 가 포함된다.

라벨은 바람직하게는 이의 용융성 수지층 (III) 면에 1×10^9 내지 1×10^{14} Ω /스퀘어의 표면 저항률을 갖는다. 이 범위에는 특히 1×10^{10} , 1×10^{11} , 1×10^{12} , 및 1×10^{13} 이 포함된다.

라벨 (다층필름)은 바람직하게는 1 종이상 무기 미세분말 및 유기 충전제를 포함한다. 혼합물도 가능하다.

베이스층 (I) 은 1 종이상 무기 미세분말 및 유기 충전제를 포함하는 연신된 다공성 수지 필름인 것이 특히 바람직하다. 혼합물도 가능하다.

바람직하게는, 본 발명은 또한 열융합결합에 의해 전술한 라벨이 통합부착된 수지 성형품을 포함한다

열가소성 수지필름 베이스층 (I):

베이스층 (I) 제조용 열가소성 수지에는 폴리올레핀 수지, 예컨대 프로필렌 수지, 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 폴리(4-메틸펜텐-1), 및 에틸렌-시클릭 올레핀 공중합체; 폴리아미드 수지, 예컨대 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-6,10, 및 나일론-6,12; 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 폴리비닐 클로라이드 수지, ABS 수지, 및 이오노머 수지가 포함된다. 이러한 열가소성 수지는 130 내지 280°C의 용점을 갖는 수지가 바람직하다. 이 범위에는 특히 140, 150, 180, 200, 220, 240 및 260°C가 포함된다. 이러한 수지는 개별적으로 또는 이의 둘 이상의 혼합물로 사용할 수 있다. 혼합 수지를 사용하는 경우, 주 수지는 용융성 수지층 (III) 제조용 용융성 수지보다 15°C 이상 높은 용점을 갖는 것이 바람직하다. 이 범위에는 특히 20, 25, 30, 35, 40, 45 및 50°C 또는 그 이상이 포함된다.

프로필렌 수지는 특히 이들의 화학적 내성 및 저렴성으로 인해 바람직하다. 유용한 프로필렌 수지의 구체적 예는 아이소탁틱 또는 신디오택틱 입체특이성을 갖는 프로필렌 단독중합체 및 주성분으로 프로필렌 및 2 차 성분으로, α -올레핀, 예컨대, 에틸렌, 부텐-1, 헥센-1, 헵텐-1 또는 4-메틸펜텐-1을 포함하는 공중합체이다. 프로필렌 공중합체는 랜덤 공중합체 또는 블록 공중합체일 수 있다.

열가소성 수지 및 1 종 이상의 무기 미세분말 및 유기 충전제를 포함하는 조성물로 제조된 필름, 상기 조성물로 제조된 일축 또는 이축 연신 필름, 무기 충전제를 포함하는 라텍스로 피복된 열가소성 수지의 필름, 및 알루미늄층이 적층된 또는 결합된 열가소성 수지의 필름이 베이스 층 (I)로 적절히 사용된다.

열가소성 수지 필름 베이스층 (I)에 첨가할 수 있는 무기 미세분말 및 유기 충전제는 특별히 제한되지는 않는다. 유용한 무기 미세분말의 예에는 중(heavy)탄산칼슘, 경침전탄산칼슘, 하소 점토, 탈크, 황산바륨, 규조토, 산화마그네슘, 산화아연, 산화티타늄 및 산화규소가 포함된다. 혼합물도 가능하다. 이들중 중탄산칼슘, 하소 점토 및 탈크가 저렴성 및 만족스런 성형성으로 인해 바람직하다.

유용한 유기 충전제의 예에는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리스티렌, 멜라민 수지, 폴리에틸렌 술파이트, 폴리이미드, 폴리에틸 에테르 케톤, 폴리페닐렌 술파이트, 폴리(4-메틸펜텐-1), 폴리메틸 메타크릴레이트, 시클릭 올레핀 단독중합체, 및 시클릭 올레핀-에틸렌 공중합체가 포함된다. 혼합물도 가능하다. 이러한 유기 충전제는 바람직하게는 120 내지 300°C의 용점 또는 120 내지 280°C의 유리전이점을 갖는다. 용점에 대한 범위에는 특히 130, 150, 175, 200, 225, 250 및 275°C가 포함되고; 유리전이점에 대한 범위에는 특히 140, 150, 170, 200, 220, 240, 260 및 270°C가 포함된다.

열가소성 수지 필름 베이스층 (I)은 단층 구조, (A) 코어층 및 (B) 표면층으로 구성된 2 층 구조, (A) 코어층, (B) 표면층 및 (C) 이면층으로 구성된 3 층 구조, 또는 표면층 (B)와 코어층 (A) 사이 및/또는 코어층 (A)와 이면층 (C) 사이에 추가의 수지 필름층을 갖는 다층 구조를 갖는다. 베이스층 (I)은 비연신 필름 또는 일축 또는 이축연신 필름일 수 있다. 연신된 3 층 필름을 구성하는 각 층의 연신 방향성은 일축/일축/일축, 일축/일축/이축, 일축/이축/일축, 이축/일축/일축, 일축/이축/이축, 이축/이축/일축 또는 이축/이축/이축일 수 있다. 4 층 이상으로 구성된 연신 다층 필름은 임의로 조합된 연신 방향을 가질 수 있다.

인쇄시 치수 안정성, 금형으로의 라벨 공급의 적합성 및 내열수축성 관점에서, 베이스층 (I)은 바람직하게는 5 내지 30중량%의 무기 미세분말, 0 내지 20중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 50 내지 95중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 이축 연신 필름 코어층 (A), 코어층 (A)의 일면에 제공되는, 15 내지 65중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 25 내지 85중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 표면층 (B), 및 코어층 (A)의 다른 면에 제공되는, 15 내지 65 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10 중량%의 고밀도 폴

리에틸렌 및 25 내지 85 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 이면층 (C)로 구성된 3 층 라미네이트 필름 (i) (참조, 도 2), 및 5 내지 45 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 20 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 35 내지 95 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 코어층 (A) 및 코어층 (A)의 일면에 제공되는, 15 내지 65 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 25 내지 85 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 표면층 (B)로 구성된 2 층 라미네이트 필름 (ii) (참조, 도 3)를 포함한다.

용기를 가지적으로 만들기 위하여 라벨의 투명성이 요구되는 경우, 베이스층 (I)은 바람직하게는 0 내지 5 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 20 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 75 내지 100 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 코어층 (A), 코어층 (A)의 일면에 제공되는, 0 내지 30 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 60 내지 100 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 표면층 (B), 및 코어층 (A)의 다른 면에 제공되는, 0 내지 30 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 60 내지 100 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 이면층 (C)로 구성된 라미네이트 필름 (iii) (참조, 도 2) 및 0 내지 5 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 20 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 75 내지 100 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 코어층 (A) 및 코어층 (A)의 일면에 제공되는, 0 내지 30 중량%의 무기 미세분말, 0 내지 10 중량%의 고밀도 폴리에틸렌 및 60 내지 100 중량%의 프로필렌 수지를 포함하는 수지 조성물의 일축 연신 필름 표면층 (B)로 구성된 라미네이트 필름 (iv) (참조, 도 3)가 포함된다.

인쇄층은 표면층 (B)의 표면 또는 이면, 코어층 (A)의 표면 또는 이면 또는 이면층 (C)의 표면 또는 이면상에 제공될 수 있다.

중간층 (II) 및 용융성 층 (III)은 도 2의 경우에 이면층 (C)상에 또는 도 3의 경우에는 코어층 (A)상에 제공된다.

베이스층 (I)은 바람직하게는 0.65 내지 1.10 g/cm³, 특히 0.70 내지 1.00g/cm³, 특히 0.74 내지 0.96 g/cm³의 밀도, 및 20 내지 250μm, 특히 40 내지 200μm의 두께를 갖는다. 베이스층 (I)이 20μm 보다 얇은 라벨은 라벨 공급기를 이용하여 금형내 정확한 위치에 설정하는데 어려움이 따르거나 주름지기 쉽다. 베이스층 (I)이 250μm 보다 두꺼운 라벨은 용기에 대해 접착강도가 감소되기 쉽고, 생성된 라벨이 부착된 용기는 낙하시험에서 불량한 충격강도를 가질 수 있다.

베이스층 (I)이 다층 구조를 갖는 경우, 코어층 (A)는 바람직하게는 19 내지 170μm, 특히 38 내지 130μm의 두께를 가지며, 표면층 (B)는 바람직하게는 1 내지 40μm, 특히 2 내지 35μm의 두께를 가지며, 이면층 (C)는 바람직하게는 40μm 이하, 특히 35μm 이하의 두께를 갖는다.

중간층 (II):

중간층 (II)에는 적어도 (a) 열가소성 수지 및 (b) 대전방지제가 포함된다.

중간층 (II)를 구성하는 열가소성 수지 (a)에는 바람직하게는 50 내지 130°C의 용점을 갖는 폴리에틸렌 수지, 예컨대, 밀도가 0.940 내지 0.970 g/cm³인 고밀도 폴리에틸렌, 밀도가 0.900 내지 0.935 g/cm³인 고압처리된 저 내지 중밀도 폴리에틸렌, 밀도 0.880 내지 0.940 g/cm³의 선형 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌-알킬 메타크릴레이트 (알킬부분의 탄소수가 1 내지 8인) 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 금속염 (예, Zn, Al, Li, K 또는 Na와의 염)이 포함된다. 10 내지 60%의 결정성 (X-선 방법으로 측정시) 및 10,000 내지 40,000의 수평균분자량의 고압처리된 폴리에틸렌 또는 선형 폴리에틸렌이 좀더 바람직하다. 40 내지 98 중량%의 에틸렌 및 2 내지 60 중량%의 탄소수 3 내지 30의 α-올레핀을 메탈로센 촉매, 특히 메탈로센-알루미늄산 촉매, 또는 메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물과 반응하여 안정한 음이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 촉매계의 존재하에 공중합시켜 수득한 선형 폴리에틸렌이 용기에 접착을 위해서는 특히 바람직하다 [상기와 같은 촉매계는 W092/01723에 개시되어 있고, 이의 전 내용은 본문에 참조로 포함되어 있다]. 이러한 폴리에틸렌 수지는 개별적으로 또는 이의 둘이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

중간층 (II) 내 열가소성 수지 (a)의 함량 범위는 45 내지 95중량%, 바람직하게는 55 내지 92 중량%이다. 이러한 범위에는 특히 50, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 및 91 중량%가 포함된다.

중간층 (II)에서 사용할 수 있는 대전방지제 (b)는 통상적으로 사용하는 이형성 저분자 대전방지제의 메카니즘과는 상이한 메카니즘을 통해 작용하는 것으로 여겨진다. 즉, 통상의 대전방지제는 열가소성 수지층의 표면에 누출되어 이의 친수성기가 공기중의 습기를 흡착하도록 하여 이온을 전도시킴으로써 대전방지성을 발휘하나, 본 발명에서 사용하는 대전방지제는 열가소성수지 내에서 네트워크를 형성하여 대전방지성을 발휘하는 것으로 여겨지는 이온-전도성 고분자량 화합물이다. 이러한 고분자 대전방지제는 바람직하게는 주로 폴리아미드 공중합체를 포함하는 대전방지제, 특히 주로 폴리에테르 에스테르 아미드를 포함하는 대전방지제이다. 비이형성형의 대전방지제의 제조방법은 JP-A-58-118838, JP-A-1-163234, 및 JP-A-6-313079에 개시되어 있으며, 이의 각각의 전 내용은 본문에 참조로 포함되어 있다.

폴리에테르 에스테르 아미드를 바람직하게 구성하는 성분들중 하나는 (i) 탄소수 6 이상의 아미노카르복실산 또는 락탐, 또는 탄소수 6 이상의 디아민 및 카르복실산의 염이다. 아미노카르복실산은 바람직하게는 ω -아미노카프론산, ω -아미노에난트산, ω -아미노카프릴산, ω -아미노펠라르곤산, ω -아미노카프릭산, 11-아미노운데칸산 및 12-아미노도데칸산이 포함된다. 락탐에는 바람직하게는 카프롤락탐, 에탄톨락탐, 카프릴로락탐 및 라우롤락탐이 포함된다. 디아민-디카르복실산염에는 바람직하게는 헥사메틸렌디아민 아디페이트, 헥사메틸렌디아민 세바케이트, 및 헥사메틸렌디아민 이소프탈레이트가 포함된다. 특히, 카프롤락탐, 12-아미노도데칸산 및 헥사메틸렌디아민 아디페이트가 성분 (i)로서 바람직하다.

폴리에테르 에스테르 아미드를 구성하는 또 다른 성분은 (ii) 폴리(알킬렌 옥시드) 글리콜, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜, 폴리(1,2-프로필렌 옥시드) 글리콜, 폴리(1,3-프로필렌 옥시드) 글리콜, 폴리(테트라메틸렌 옥시드) 글리콜, 폴리(헥사메틸렌 옥시드)글리콜, 에틸렌 옥시드-프로필렌 옥시드 블록 또는 랜덤 공중합체, 및 에틸렌 옥시드-테트라히드로푸란 블록 또는 랜덤 공중합체이다. 우수한 대전방지성을 얻기 위해서는 이들중 폴리에틸렌 글리콜이 바람직하다. 성분 (ii)는 바람직하게는 200 내지 6,000, 특히 250 내지 4,000의 수평균분자량을 갖는다. 수평균분자량이 200 미만인 성분 (ii)를 사용하여 수득한 폴리에테르 에스테르 아미드는 불량한 기계적 성질을 갖는다. 만일 성분 (ii)의 수평균분자량이 6,000를 초과하면, 생성된 폴리에테르 에스테르 아미드는 불충분한 대전방지성능을 갖는다.

폴리에테르 에스테르 아미드의 또 하나의 성분은 (iii) 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산이다. 이러한 범위에는 특히 탄소수 5, 6, 8, 10, 12, 15, 16, 18 및 19가 포함된다. 성분 (iii)은 바람직하게는 방향족 디카르복실산, 예컨대 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 나프탈렌-2,6-디카르복실산, 나프탈렌-2,7-디카르복실산, 디페닐-4,4'-디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 및 소듐 3-술포이소프탈레이트; 지환족 디카르복실산 예컨대 1,4-시클로헥산디카르복실산, 1,2-시클로헥산디카르복실산, 및 디시클로헥실-4,4'-디카르복실산; 및 지방족 디카르복실산, 예컨대 숙신산, 옥살산, 아디프산, 세박산 및 데칸디카르복실산이 포함되며; 테레프탈산, 이소프탈산, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 아디프산, 세박산, 및 데칸디카르복실산이 이들의 중합성 및 생성된 중합체의 색상 및 물성때문에 바람직하다.

비록 폴리(알킬렌 옥시드)글리콜 (ii) 및 디카르복실산 (iii)은 이론적으로 동몰비로 반응하나, 충전되는 상기 성분의 비율은 디카르복실산의 종류에 따라 변동된다.

폴리에테르 에스테르를 구성하는 성분 (ii) 및 (iii)은 폴리에테르 에스테르 아미드에 대해 10 내지 90중량%의 총량으로 사용된다. 이들의 총량이 90 중량%를 초과하면, 폴리에테르 에스테르 아미드는 불량한 기계적 성질을 갖는다. 만일 10 중량% 미만이면, 생성된 중합체는 불충분한 대전방지성을 갖는다. 상기 범위에는 특히 15, 20, 25, 30, 40, 45, 50, 60, 70 및 80중량%가 포함된다.

폴리에테르 에스테르 아미드를 제조하기 위한 중합의 방법은 특별히 제한되지 않는다.

예컨대, 하기의 방법을 따를 수 있다.

(1) 성분 (i) 및 (ii)를 상호간에 반응시켜 양 말단에 카르복실기를 갖는 폴리아미드 예비중합체를 제조한 후, 이를 진공에서 성분 (iii) 과 반응시킨다.

(2) 성분 (i), (ii) 및 (iii) 모두를 반응기에 충전한후 물의 존재 또는 부재하에 고온에서 반응시켜 카르복실 - 말단 폴리아미드 예비중합체를 생성시켜, 이를 추가로 정상압 또는 감압하 중합시킨다.

(3) 성분 (i), (ii) 및 (iii) 모두를 반응기에 충전시켜 용융상태에서 혼합한 후 고도의 진공상태에서 신속하게 중합시킨다.

또한 중합용 촉매도 제한되지 않는다. 적합한 촉매의 예는 안티몬 트리옥시드와 같은 안티몬 촉매, 모노부틸주석 옥시드와 같은 주석 촉매, 티타늄 테트라부톡시드와 같은 티타늄 촉매, 및 지르코늄 테트라부톡시드와 같은 지르코늄 촉매이다. 이러한 촉매는 개별적으로 또는 이의 두 개 이상의 배합물로 사용할 수 있다.

중간층 (II) 내 폴리에테르 에스테르 아미드의 함량은 통상적으로 5 내지 35중량%, 바람직하게는 6 내지 30 중량% 범위 내이다. 만일 성분 (b)의 함량이 5% 미만이면, 대전방지성은 불충분하게 된다. 만일 35% 를 초과하면, 라벨은 용기에 대해 낮은 접착성을 갖게 된다. 상기 범위에는 특히 10, 15, 20 및 25중량%가 포함된다.

대전방지성의 안정한 발생을 보장하기 위해서는, 중간층 (II) 제조용 수지 조성물은 추가로 (c) 폴리아미드, 예컨대 탄소수 6 내지 12 또는 그 이상의 락탐의 개환중합체, 탄소수 6 내지 12 또는 그 이상의 아미노카르복실산의 중축합물, 또는 탄소수 4 내지 20의 디카르복실산과 탄소수 6 내지 12 또는 그 이상의 디아민의 중축합물을 포함할 수 있다. 적합한 폴리아미드 수지 (c) 의 예는 나일론 66, 나일론 69, 나일론 610, 나일론 612, 나일론 6, 나일론 11, 나일론 12, 및 나일론 46이다. 코폴리아미드, 예컨대 나일론 6/66, 나일론 6/10, 나일론 6/12 및 나일론 6/66/12가 또한 유용하다. 또한 방향족 디카르복실산 (예, 테레프탈산 또는 이소프탈산) 및 m - 크실렌디아민 또는 지방족 디아민으로부터 수득된 방향족기 - 함유 폴리아미드를 사용할 수 있다. 이들중 나일론 66, 나일론 6, 및 나일론 12 가 특히 바람직하다.

중간층 (II) 내 폴리아미드 수지 (c) 의 함량은 통상적으로 0 내지 10 중량%, 바람직하게는 0 내지 8 중량%이다. 10 %을 초과하는 양으로 첨가되면, 폴리아미드 수지 (c) 는 용기에 대한 라벨 접착성을 훼손시키기 쉽다. 상기 범위에는 특히 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 및 9중량%가 포함된다.

중간층 (II)를 형성하는 수지 조성물은 추가로 (d) 금속염을 포함할 수 있다. 금속염 (d)의 금속에는 Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, 및 Al 이 포함되고, 이중 Na, Ca, Mg, Zn, Zr, 및 Al 가 바람직하다. 금속과 금속의 혼합물도 가능하다.

금속염에는 니트레이트, 술페이트, 아세테이트, 클로레이트, 퍼클로레이트, 카르보네이트, 옥살레이트, 실리케이트, 포스페이트, 보레이트, 할라이드, 티오시아네이트, 히드록시드 및 옥시드가 포함된다. 퍼클로레이트, 히드록시드, 포스페이트, 아세테이트, 옥시드, 카르보네이트 및 실리케이트가 바람직하다. 적합한 금속 염의 구체적 예는 소듐 클로레이트, 소듐 퍼클로레이트, 칼슘 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 알루미늄 히드록시드, 아연 히드록시드, 지르코늄 히드록시드, 소듐 포스페이트, 칼슘 옥시드, 마그네슘 옥시드, 알루미늄 옥시드, 아연 옥시드, 칼슘 카르보네이트, 염기성 칼슘 카르보네이트, 마그네슘 카르보네이트, 염기성 마그네슘 카르보네이트, 알루미늄 카르보네이트, 아연 카르보네이트, 포타슘 실리케이트, 소듐 실리케이트, 칼슘 실리케이트, 및 마그네슘 실리케이트이다. 소듐 클로레이트, 소듐 퍼클로레이트, 칼슘 히드록시드, 마그네슘 히드록시드, 지르코늄 히드록시드, 칼슘 옥시드, 마그네슘 옥시드, 및 소듐 포스페이트가 바람직하다.

중간층 (II) 내 금속염 (d) 의 함량은 통상적으로 0.01 내지 5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3 중량%이다. 5% 초과
의 금속염 (d) 첨가는 용기에 대한 라벨 의 접착성을 감소시킨다. 상기 범위에는 특히 0.05, 1, 2, 및 4 중량%가 포함
된다.

중간층 (II) 제조용 수지 조성물은 추가로 (e) 이오노머 수지를 포함할 수 있다. 여기에서 사용할 수 있는 이오노머 수
지 (e)는 1가 - 내지 3가 금속의 이온결합이 도입된 에틸렌 - α, β - 불포화 카르복실산 (또는 이의 유도체) 공중합체를
포함하는 이온성 중합체이다. α, β - 불포화 카르복실산 및 이의 유도체에는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산,
에틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 및 메틸말레산이 포함된다. 1가 내지 3가 금속이온
에는 Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Zn^{++} 및 Al^{+++} 가 포함된다. 상표명 Surlyn 및 Himilan 로 시판되는 다양한 상업적 등급의
이오노머 수지를 사용할 수 있다.

Zn 이온을 포함하는 에틸렌 - 기재 이오노머 수지는 폴리에테르 에스테르 아미드와 폴리올레핀 수지 사이의 친화성을
현저히 향상시켜 수지 조성물의 기계적 특성을 확보케 하기 때문에 바람직하다. Na이온을 포함하는 에틸렌 - 기재 이오
노머 수지는, 수지 조성물의 대전방지성을 향상시키기 때문에 바람직하다. Na 이온 및 1 종 이상의 다른 종류의 금속이
온, 예컨대 Zn 이온을 포함하는 에틸렌 - 기재 이오노머 수지, 및 Na 이온을 포함하는 에틸렌 - 기재 이오노머 수지 및
상이한 종류의 금속이온, 예컨대 Zn 이온을 포함하는 에틸렌 - 기재 이오노머 수지의 혼합물이 수지 조성물의 우수한 기
계적 특성 및 대전방지성 모두를 확보하기 위해서 특히 바람직하다.

중간층 (II) 내 이오노머 (e) 의 함량은 통상적으로 0.5 내지 20중량%, 바람직하게는 1 내지 15중량%이다. 20% 초
과의 성분 (e)의 첨가는 용기에 대한 라벨의 접착성을 감소시킨다. 상기 범위에는 특히 1.5, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 1
6 및 18중량%가 포함된다.

중간층 (II)용 수지 조성물은 추가로 (f) 개질된 저분자 폴리에틸렌을 포함할 수 있다. 개질된 저분자 폴리에틸렌 (f)
는 열가소성 수지 (a)와 대전방지제 (b) 사이에서 상용화제로서 작용한다. 성분 (f)에는 1 분자당 히드록실기, 카르복
실기, 카르복실산 무수물기, 옥시알킬렌기, 에폭시기 및 아미노기로부터 선택된 1 종 이상의 기를 포함하는 저분자 폴
리에틸렌이 포함된다. 성분 (f) 는 바람직하게는 (f1) 800 내지 25,000, 바람직하게는 1,000 내지 20,000의 수평균
분자량, 및 5 내지 150, 바람직하게는 10 내지 100의 산가를 갖는 개질된 저분자 폴리에틸렌, (f2) 850 내지 28,000,
바람직하게는 1,000 내지 20,000의 수평균분자량을 갖는 개질된 저분자 폴리에틸렌 (이는 개질된 저분자량 폴리에틸
렌 (f1)을 카르복실산 (또는 무수물)단위의 일부 또는 전부를 알카노일아민 및/또는 히드록실 - 또는 아미노 - 함유 폴리
옥시알킬렌 화합물로 치환하여 추가로 개질시켜 제조한다), 또는 (f1) 및 (f2)의 혼합물이다.

개질된 저분자 폴리에틸렌 (f1) 는 에틸렌의 중합 또는 고분자 폴리에틸렌의 열분해로 제조되는 수평균분자량 700 내
지 20,000 의 저분자 폴리에틸렌을 유기 퍼옥시드의 존재 또는 부재하에 용액방법 또는 용융방법을 이용하여 α, β -
불포화 카르복실산 및/또는 이의 무수물과 반응시켜 수득한다. 개질의 용이성을 위해서, 열분해로 수득된 저분자 폴리
에틸렌을 바람직하게는 출발 폴리에틸렌으로 사용한다. 고분자 폴리에틸렌의 열분해는 예컨대 JP - A - 3 - 62804 에 기
재되어 있으며, 이의 전 내용은 본문에 참고로 포함되어 있다.

개질에 사용될 수 있는 α, β - 불포화 카르복실산 및 이의 무수물에는 (메트)아크릴산, 말레산 (및 이의 무수물), 푸마
르산, 이타콘산 (및 이의 무수물), 및 시트라콘산 무수물이 포함되며, 이중 말레산 무수물이 특히 바람직하다.

α, β - 불포화 카르복실산 또는 이의 무수물은 출발 저분자 폴리에틸렌의 중량에 대해 1 내지 25중량%, 바람직하게는
3 내지 20중량%의 양으로 사용한다. 상기 범위에는 특히 2, 5, 8, 10, 15, 18, 22 및 24중량%가 포함된다.

개질된 저분자 폴리에틸렌(f1)의 수평균분자량이 700 미만이면, 생성된 라벨은 라벨 공급 및 방출에 대해 불량한 적합성을 갖게된다. 만일 20,000 을 초과하면, 상용화 효과가 감소된다. 상기 범위에는 특히 900, 1,000, 5,000, 8,000, 10,000, 15,000 및 18,000 가 포함된다.

만일 개질된 저분자 폴리에틸렌 (f1)의 산가가 5 미만이면, 상용화 효과는 불충분하게된다. 만일 150 를 초과하면, 중합체는 열화된 색조를 가지게 되며, 이는 중간층 (II)의 착색을 유발할 수 있다. 상기 범위에는 특히 10, 25, 50, 75, 100 및 125 가 포함된다.

개질된 저분자 폴리에틸렌 (f2)는 개질된 저분자 폴리에틸렌 (f1)을 카르복실산 (또는 무수물)단위의 일부 또는 전부를 알카노일아민 및/또는 히드록실 - 또는 아미노 - 함유 폴리옥시알킬렌 화합물로 치환하여 추가 개질 (이미드화 또는 에스테르화)시켜 제조한다. 알칸올아민에는 모노에탄올아민, 모노이소프로판올아민, 디에탄올아민 및 디이소프로판올아민이 포함되고, 이중 모노에탄올아민이 바람직하다.

히드록실 - 또는 아미노 - 함유 폴리옥시알킬렌 화합물에는 이의 양 말단에 히드록실기를 갖는 화합물, 예컨대 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜이 포함되며; 히드록실 말단기가 아미노기 또는 에폭시기로 치환된 이러한 히드록실 - 함유 화합물; 및 활성수소를 갖는 화합물의 알킬렌 옥시드 - 부가물인, 한 말단에 히드록실기를 기본적으로 갖는 폴리알킬렌 화합물, 예컨대 알코올 (예, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 옥탄올라우릴 알코올, 및 2 - 에틸헥실 알코올) 및 페놀 (예, 페놀, 알킬페놀, 나프톨, 페닐페놀 및 벤질페놀)이 포함된다. 폴리옥시알킬렌 화합물은 통상적으로 300 내지 5,000의 분자량을 갖는다.

비록 제한되지는 않지만, 알칸올아민 또는 폴리옥시알킬렌 화합물에 의한 개질정도는 바람직하게는 폴리에틸렌 (f1)의 카르복실산 (또는 무수물)단위의 10 내지 100 mol % 가 이미드화 또는 에스테르화되는 정도이다. 만일 (f2)의 수평균분자량이 850 미만이면, 라벨 공급 및 방출 적합성은 감소하게 된다. 만일 28,000 을 초과하면, 상용화 효과는 감소하게 된다.

개질된 저분자 폴리에틸렌 (f1) 및 (f2)는 개별적으로 또는 이의 배합물로 사용할 수 있다. 카르복실기, 히드록실기 및 폴리옥시알킬렌기 모두를 분자내에 갖는 개질된 저분자 폴리에틸렌이 또한 효과적이다.

중간층 (II)내 성분 (f) 의 함량은 통상적으로 1 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 15중량%이다. 상기의 범위를 벗어나면, 라벨은 융합결합성이 떨어진다. 상기 범위에는 특히 2, 5, 8, 12, 14, 16 및 18중량%가 포함된다.

필요하면, 중간층 (II) 형성용 수지 조성물은 대전방지성과 양립성인 공지된 첨가제를 임의적으로 포함할 수 있다. 유용한 첨가제에는 염료, 성핵제, 가소제, 이형제, 산화방지제, 난연제 및 자외선 흡수제가 포함된다. 혼합물도 가능하다.

중간층 (II)는 0.5 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 5 μm 의 두께를 갖는다. 1 μm 이상의 두께가 대전방지성의 안정한 시현을 위해서 바람직하다. 5 μm 를 초과하는 두께는 대전방지제의 불필요한 낭비를 가져올 뿐만 아니라 라벨을 말리게 하기 쉬워, 라벨 상에서의 옅은 인쇄 및 금형 내의 라벨의 고정을 어렵게 만든다. 상기 범위에는 특히 1.5, 2, 3, 6, 8, 10, 15 및 18 μm 이 포함된다.

용융성 수지층 (III):

용융성 수지층 (III)을 구성하는 용융성 수지는 바람직하게는 50 내지 130°C의 용점의 폴리에틸렌 수지, 예컨대 0.90 0 내지 0.935 g/cm³ 밀도의 고압처리된 저 내지 중밀도 폴리에틸렌, 0.880 내지 0.940 g/cm³ 밀도의 선형 폴리에틸렌, 에틸렌 - 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌 - 아크릴산 공중합체, 에틸렌 - 알킬 아크릴레이트 공중합체, 에틸렌 - 알킬 메타크릴레이트 (알킬부분의 탄소수가 1 내지 8 인) 공중합체, 에틸렌 - 메타크릴산 공중합체 금속염 (예, Zn, Al, Li, K 또는 Na 과의 염)이 포함된다. 10 내지 60%의 결정성 (X - 선 방법으로 측정시) 및 10,000 내지 40,000의 수평균분자량의 고압처리된 폴리에틸렌 또는 선형 폴리에틸렌이 바람직하다. 용기에 대한 접착성을 위해서는 40 내지 98 중량%의 에틸렌 및 2 내지 60중량%의 탄소수 3 내지 30의 α - 올레핀을 메탈로센 촉매, 특히 메탈로센 - 알루미늄산 촉매, 또는 메탈로센 화합물 및 메탈로센 화합물과 반응하여 안정한 음이온을 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 촉매계의 존재하 공중합시켜 수득한 선형 폴리에틸렌이 특히 바람직하다 (예컨대 상기 촉매계는 W092/01723에 개시되어 있고, 이의 전 내용은 본문에 참조로 포함되어 있다). 이러한 폴리에틸렌 수지는 개별적으로 또는 이의 둘 이상의 혼합물로 사용할 수 있다.

필요하면, 용융성 수지는 용융성이 손상되지 않는 한 임의로 공지된 첨가제를 포함할 수 있다. 유용한 첨가제에는 염료, 성형제, 가소제, 이형제, 산화방지제, 난연제 및 자외선 흡수제가 포함된다. 혼합물도 가능하다.

용융성 수지층 (III)은 0.5 내지 20 μ m, 바람직하게는 1 내지 5 μ m의 두께를 갖는다. 1 μ m 이상의 두께는 라벨 생산에서 T - 다이 또는 롤에서 수지와 유사한 오염물의 축적 방지 및 회부성형에서 열 패리슨 또는 용융된 성형성 수지 (예, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌)가 열에 의해 용기에 융합결합되는 것을 확보하기 위해 바람직하다. 5 μ m를 초과하는 두께는 라벨이 말리게 하기 쉽고, 이는 라벨상의 옅은 인쇄 및 금형내 라벨 고정을 어렵게 만든다. 상기 범위에는 특히 1.5, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15 및 18 μ m가 포함된다.

용융성 수지층 (III)의 표면 저항률의 범위는 1×10^9 내지 1×10^{14} Ω /스퀘어, 바람직하게는 1×10^9 내지 1×10^{13} Ω /스퀘어이다. 표면 저항률이 1×10^{14} Ω /스퀘어를 초과하면, 라벨은 불충분한 대전방지성 및 옅은 인쇄시 라벨 공급 또는 금형내 삽입시 라벨공급에 대한 불량한 적합성을 갖는다.

취입성형시 블리스터링을 방지하기 위하여, 용융성 수지층 (III)을 바람직하게는 JP - A - 2 - 84319 및 JP - A - 3 - 26 0689에 교시된 바와 같이 엠보싱처리하며, 상기 각 문헌의 전내용은 본문에 참조로 포함되어 있다. 엠보싱 패턴은 바람직하게는, 예컨대, 인치당 (2.54 cm) 5 내지 200 라인을 포함한다. 역 그라비아 패턴이 바람직하다.

필요에 따라, 라벨의 베이스층 (I)의 인쇄성은 코로나 방전 처리 등의 표면 처리에 의해 개선될 수 있다. 다양한 정보, 예컨대 바코드, 제조자 및 판매자의 명칭, 특징, 제품명, 사용법 등을 그라비아 인쇄, 옅은 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 스크린 인쇄 등으로 라벨에 인쇄한다.

인쇄된 라벨을 원하는 모양 및 크기로 블랭킹시킨다. 회부성형용 라벨은 용기의 일부, 예컨대, 블론(blow)병의 앞면 및/또는 뒷면 또는, 통상적으로, 컵용기의 전둘레상에 제공할 수 있다.

차압성형으로 본 발명의 라벨을 사용한 회부성형은 다음과 같이 실시한다. 라벨을 이의 인쇄된 면이 중공의 내벽과 접촉하게 하여 저부 중공내 소정의 위치에 고정시켜 흡입으로 유지시킨다. 연화된 수지 시트를 중공에 위치시킨후 압력차를 이용하여 용기로 성형시켜 라벨이 부착된 용기를 제조한다. 차압성형에는 진공 성형 및 압축성형이 포함된다. 통상적으로, 진공 성형 및 압력 성형과 플러그 어시스트의 조합이 채택된다. 본 발명의 라벨은 또한 취입 성형에 의한 회부성형에 적합하며, 여기서 고온 패리슨은 금형의 내벽상으로 취입된다. 수지가 금형내에서 용기로 1 차 또는 2 차 성형되기전에 라벨이 금형에 고정되기 때문에, 라벨은 변형되지 않고 용기에 대해 높은 접착강도를 보여 블리스터가 없는 만족스런 외관의 라벨이 부착된 용기가 제공된다.

실시에

본 발명에 일반적으로 기재되어 있지만, 추가의 이해는 단지 설명의 목적으로 주어질 뿐 다른 특징이 없는한 제한적이지 않은 특징의 구체적인 실시예를 참조함으로써 얻어질 수 있다. 따라서, 실시예에서 사용된 물질의 양 또는 비율, 실시예에서 후속된 제조에 등은 본 발명의 범위 내에서 변형하는 것이 가능하다. 모든 부 및 % 는 특별한 언급이 없는한 중량을 기준으로 한다.

물성 및 성능 특성을 다음의 방법에 따라 측정 및 평가하였다.

(1) MFR

JIS K7210에 따라 측정.

(2) 밀도

JIS K7112에 따라 측정.

(3) 투명도

JIS P8138에 따라 측정.

(4) 표면 저항률

20°C 및 50% RH의 대기에서 용봉성 수지층(III)면에서 측정.

(5) 금형내로 삽입에 대한 적합성

70 mm x 90 mm의 크기로 블랭킹된 라벨을 Pentel Co., Ltd. 사제의 자동 라벨 공급기를 사용하여 취입성형용 스플리트(split) 금형으로 공급하고, 취입성형을 수행하였다. 금형내로 삽입에 대한 적합성은 연속된 100 쇼트에서 발생한 라벨 공급에서 실패수 (이중공급 또는 금형으로부터 이탈)로 평가하여 A - C 등급으로 분류하였다.

A ... 무실패.

B ... 1 - 5회 실패 발생.

C ... 6회 이상 실패 발생.

(6) 접착강도

박리시험용의 15mm 너비 스트립 표본을 라벨이 부착된 블론 용기의 라벨부착 부분에서 절단하여, 라벨의 박리강도를 180°의 박리강도 및 300 mm/min의 인장속도에서 Shimadzu Corp.사제의 인장 시험기 Autograph AGS - D로 측정하였다. 라벨의 실용성 평가를 위해 단정된 기준은 다음과 같다 :

* 400 g/ 15 mm 이상의 박리강도 ... 실용적으로 문제없음

* 200 내지 400 g/15 mm 의 박리강도 ... 약간 약하나 실용적으로 허용됨

* 200 g/15 mm 이하의 박리강도 ... 실용적으로 문제있음

(7) 옅색 인쇄에서 공급에 대한 적합성

너비 636 mm 및 길이 470 mm 의 1 천장의 라벨을 25°C 및 40% RH에서 7000 시트/시의 속도로 Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. 사제의 프린터 Dia - H 에서 연속적으로 인쇄하였다. 인쇄시 공급의 적합성은 인쇄기의 가동을 중지시키는 시트 공급기에서의 트러블 수 (이중 공급 또는 위치 이탈)로 평가하여, A - C 등급으로 분류하였다.

A ... 인쇄기가 전혀 중지되지 않았음.

B ... 1 내지 3 회 인쇄기가 중지되었음.

C ... 4 회이상 인쇄기가 중지되었음.

(8) 수지와 유사한 오염물의 발생

필름상에 적하되어 필름에 결함을 발생시키는 라벨 생산에서의 수지와 유사한 오염물의 발생을 관찰하여 A - C 등급으로 분류하였다,

A ... 라벨의 생산개시 6 시간후 수지와 유사한 오염물은 관찰되지 않았음

B ... 수지와 유사한 오염물은 라벨 생산 개시 1 시간후부터 커지기 시작하였고 5 내지 10 분간격으로 적하되었음.

C ... 수지와 유사한 오염물은 라벨 생산개시 직후부터 커지기 시작하였고 1 내지 5 분 간격으로 적하되었음.

제조예 1

대전방지제의 제조

나선형 리본 교반날이 장착된 반응기에 55 부의 12 - 아미노도데칸산, 40 부의 폴리에틸렌 글리콜(수평균분자량 1,000), 15 부의 아디프산, 0.2 부의 Irganox 1098 (산화방지제), 0.1 부의 안티몬 트리옥사이드 촉매를 충전시켰다. 대기를 질소로 대체하고, 혼합물을 260°C에서 60분간 교반하여 투명한 균질용액을 제조하였다. 이 계를 0.5 mmHg 의 감압하에 4 시간동안 260°C에서 중합시켜 투명한 점성 폴리에테르 에스테르 아미드(b1)을 수득한 후 일련의 냉각벨트상에 분출시켜 펠렛으로 절단하였다.

제조예 2

대전방지제의 제조:

제조예 1에서 사용한 것과 동일한 반응기에, 50 부의 카프롤락탐, 40 부의 폴리에틸렌 글리콜 (수평균 분자량 1,000), 10 부의 데칸디카르복실산, 0.2 부의 Irganox 1098 (산화방지제), 0.02 부의 안티몬 트리옥사이드를 충전시켰다. 대기를 질소로 대체하고, 혼합물을 260°C 에서 60분간 교반하여 투명한 균질 용액을 제조하였다. 내부압력을 500 mmHg 로 감압하여 기상에서 수분을 제거시키고, 0.08 부의 지르코늄 테트라부톡시드를 혼합물에 첨가하였다. 이 계를 0.5 mmHg의 감압하에 3 시간동안 260°C에서 중합시켜 투명한 점성 폴리에테르 에스테르 아미드 (b2)를 수득하여 b1 에서와 동일한 방식으로 펠렛화시켰다.

제조예 3

대전방지제의 제조 :

제조에 1에서 사용한 것과 동일한 반응기에, 110 부의 12 - 아미노도데칸산, 16.3 부의 아디프산, 0.3 부의 Irganox 1010 (대전방지제), 및 7 부의 물을 충전시켰다. 대기를 질소로 대체하고, 혼합물을 220°C에서 4 시간동안 가압하에 폐쇄계에서 교반시켜, 양 말단에 카르복실기를 가지며 산가가 107 인 폴리아미드 올리고머 117부를 수득하였다. 이 반응 혼합물에 225 부의 비스페놀 A 에틸렌 옥시드 부가물 (수평균분자량 2,000) 및 0.5 부의 지르코닐 아세테이트를 첨가하였다. 이 혼합물을 1 mmHg 이하의 감압하에 245 °C에서 5 시간동안 중합하여 투명한 점성의 폴리에테르 에스테르 아미드 (b3)를 수득하여 b1 에 대해서와 동일한 방식으로 펠렛화시켰다.

실시에 1

(1) 코어층 (A) 의 제조

67% 의 프로필렌 단독중합체 Novatec PPMA 8 (Japan Polychem Corporation사제 (융점: 164°C)), 10%의 고밀도 폴리에틸렌 Novatec HD HJ580 (Japan Polychem Corporation (융점: 134°C; 밀도: 0.960 g/cm³)) 및 23%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5μm)로 구성된 수지 조성물 (A)를 압출기에서 용융반죽하여 250°C에서 T다이를 통해 시트로 압출시켰다. 압출된 시트를 약 50°C로 냉각시켰다.

이 시트를 약 153°C 로 가열하고 상이한 주변 속도를 갖는 롤을 이용하여 세로방향으로 4 배 연신시켜 일축 연신 필름 (A)를 수득하였다.

(2) 표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트의 제조

51.5%의 프로필렌 단독중합체 Novatec PPMA - 3 (Japan Polychem Corporation사제 (융점: 165°C)), 3.5%의 고밀도 폴리에틸렌 HJ580 (밀도: 0.950 g/cm³), 42%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5μm), 및 3%의 티타늄 옥시드 분말 (입경 0.8μm)로 구성된 수지 조성물 (B)를 240°C의 압출기에서 용융반죽하여 T다이를 통해 일축 연신 필름(A)상에 시트로 압출하여 표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트를 수득하였다.

(3) 중간층 (II) 용 펠렛의 제조

60% 의, 에틸렌 및 1 - 헥센을 메탈로센 촉매의 존재하에 공중합시켜 제조된 에틸렌 - 1 - 헥센 공중합체 (1 - 헥센 함량: 22%; MFR: 18 g/10 분; 밀도: 0.898 g/cm³; 융점: 90°C; 결정성: 30%; 수평균분자량: 23,000) 및 30%의 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌 (MFR: 4 g/10min; 밀도: 0.92 g/cm³; 융점: 110°C,) 의 혼합물을 제조에 1 에서 제조한 9.5%의 폴리에테르 에스테르 아미드 (b1) 및 0.5%의 소듐 퍼클로레이트와 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조혼합시켰다. 이 혼합물을 230°C 로 설정된 벤트식 2 축 압출기에서 용융반죽한 후 가닥으로 압출시켜 펠렛으로 절단시켰다.

(4) 용융성 층 수지 (III)용 펠렛의 제조

에틸렌 및 1 - 헥센을 메탈로센 촉매의 존재하 공중합시켜 제조한 에틸렌 - 1 - 헥센 (1 - 헥센 함량: 22%; MFR: 18 g/10 min; 밀도: 0.898 g/cm³; 융점: 90°C; 결정성: 30%; 수평균분자량 :23,000) 및 고압처리 저밀도 폴리에틸렌 (MFR: 4 g/10 min; 밀도: 0.92 g/cm³; 융점: 110°C) 를 70:30 중량비율로 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조혼합시켰다. 혼합물을 용융반죽시켜 상기 (3) 에서와 동일한 방식으로 펠렛화하여 용융성용 수지층 (III)용 펠렛을 수득하였다.

(5)라미네이트화

51.5%의 프로필렌 단독중합체 MA - 3, 3.5%의 고밀도 폴리에틸렌 HJ580, 42%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5μm) 및 3%의 티타늄 옥시드 분말 (입경 0.8μm)로 구성된 수지 조성물 (C), 상기 (3) 에서 제조된 중간층 (II)용 펠렛, 및 상기 (4) 에서 제조된 용융성 수지층 (III)용 펠렛을 230°C 에서 각각의 압출기에서 용융반죽하여, 공압출다이로 공급한 후, 230°C의 다이에서 중첩시켜, 표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트의 코어층 (A)면 상에 최상층으로서 용

용성 수지층 (III)을 공압출시켰다. 이 라미네이트 필름을 엠보싱 금속 롤 및 백업 고무 롤을 통과시켜 용성 수지층 (III)에 엠보싱 패턴 (0.17 mm간격으로 150 라인/인치 ; 역 그라비아형) 을 부여하였다.

생성된 5층 라미네이트 필름 (B/A/C/II/III)을 텐터 오븐으로 옮겨, 이를 155°C로 재가열하여 측면으로 7 배 연신시켰다. 연신된 필름을 164°C 에서 열경화시킨 후, 55°C로 냉각시킨 다음 트리밍하였다. 표면층 (B) 를 70W/m²/min 으로 코로나 방전 처리를 하였다. 생성된 5 층 라미네이트 필름은 0.79 g/cm³의 밀도 및 100μm의 총 두께 (B/A/C/II/I III = 30/40/25/3/2μm)를 가졌다. 용성 수지층 (III) 면의 평균 표면 거칠기(Ra)는 표면 거칠기 계측기 (Surfcoader SE - 30, Kosaka Laboratory Ltd. 사제)로 측정시 2.8 m 이었다.

압출 개시 6 시간후, 수지와 유사한 오염물의 축적은 다이의 팁 주위에서 전혀 관찰되지 않았다.

(6)인쇄 및 회부성형

라미네이트 필름의 표면층 (B)를 25°C 및 40% RH 의 대기에서 오프셋 인쇄하였다. 필름 더미내 정전기 형성이 억제되었기 때문에, 필름은 부드럽게 공급 및 방출되어 인쇄작업의 중지가 발생되지 않았다.

인쇄된 필름을 절단 및 블랭크하여 회부성형용의 너비 70 mm 및 길이 90 mm 의 라벨 (1)을 제조하였다. 라벨의 용성 수지층 (III) 면층의 표면 저항률을 측정하였다. 그 결과는 표 1 에 나타내었다.

라벨 (1) 을 흡인하여 취입성형 스플리트 금형의 절반에 고정시키고 이의 인쇄면을 자동 라벨 공급기를 이용하여 금형과 접촉시켰다. 고밀도 폴리에틸렌 (융점: 134°C)의 패리슨을 200°C에서 중공으로 압출시킨 후, 금형을 폐쇄하고, 압축공기를 뜨거운 패리슨에 4.2 kg/cm²으로 공급하여 패리슨을 부풀게 하고, 이를 금형과 밀착시켜 라벨이 융합된 블론 용기를 제조하였다. 금형을 냉각후 개봉하여 라벨이 부착된 용기를 꺼냈다. 금형내로 삽입에 대한 라벨의 적합성, 블리스터링의 발생, 및 라벨이 접착 강도를 표 1 에 나타내었다.

라벨이 부착된 용기 상의 라벨은 인쇄 퇴색, 수축 또는 블리스터가 없었다. 라벨과 용기 사이의 접착강도는 540g/15mm 이었다.

실시에 2 내지 5 및 비교예 1 내지 5

중간층 (II) 및 용성 수지층 (III) 에 대한 압출기의 처리량을 변화시켜 표 1 에 나타낸 바와 같이 상기 층들의 두께를 변화시킨 것만 제외하고, 회부성형용 라벨을 실시에 1 과 동일한 방식으로 수득하였다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

실시에 6

중간층(II) 용 펠렛을 하기와 같이 제조하는 것만 제외하고, 회부성형용 라벨을 실시에 1 과 동일한 방식으로 수득하였다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

60%의 실시에 1 에서 사용한 것과 동일한 에틸렌 - 1 - 헥센 공중합체 및 28%의 실시에 1 에서 사용한 것과 동일한 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌의 혼합물(총: 88%)을 10% 의 제조예 2 에서 제조한 폴리에테르 에스테르 아미드 (b2) 및 2% 의 이오노머 Himilanl605 (Na 이온 함유, Du Pont - Mitsui Polychemicals Co., Ltd.사제)과 함께 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조혼합시켰다. 이 혼합물을 230°C 로 설정된 벤트식 이축 압출기에서 반죽하여 다이를 통해 가닥으로 압출시켜 펠렛으로 절단하였다.

실시에 7

중간층 (II)용 펠렛을 하기와 같이 제조하는 것만 제외하고, 회부성형용 라벨을 실시예 1 과 동일한 방식으로 수득하였다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

60%의 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 에틸렌 -1- 헥센 공중합체 및 27.6%의 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌로 구성된 혼합물(총: 87.6%)을 10%의 제조예 1 에서 제조된 폴리에테르 에스테르 아미드 (b1), 0.4%의 금속염으로서의 소듐 포스페이트, 및 2%의 아이노머 Himilan 1706 (Zn 이온 포함, Du Pont - Mitsui Polychemicals Co., Ltd.사제)와 함께 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조혼합하였다. 혼합물을 230°C 로 설정된 벤트식 이축 압출기에서 반죽하여 다이를 통해 가닥으로 압출하여 펠렛으로 절단하였다.

실시예 8

중간층 (II)용 펠렛을 다음과 같이 제조하는 것만 제외하고, 회부성형용 라벨을 실시예 1 과 동일한 방식으로 수득하였다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

60%의 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 에틸렌 -1- 헥센 공중합체 및 27.6%의 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌로 구성된 혼합물(총: 87.6%)을 10%의 제조예 1 에서 제조된 폴리에테르 에스테르 아미드 (b1), 0.4%의 금속염으로서의 소듐 포스페이트, 및 2%의 아이노머 Himilan 1706 (Zn 이온 포함, Du Pont - Mitsui Polychemicals Co., Ltd.사제)와 함께 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조혼합하였다. 혼합물을 230°C로 설정된 벤트식 이축 압출기에서 반죽하여 다이를 통해 가닥으로 압출하여 펠렛으로 절단하였다.

실시예 9

중간층 (II)용 펠렛을 다음과 같이 제조하는 것만 제외하고, 회부성형용 라벨을 실시예 1 과 동일한 방식으로 수득하였다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

46%의 실시예 1 에서 사용된 것과 동일한 에틸렌 -1- 헥센 공중합체, 16%의 실시예 1 에서 사용한 것과 동일한 고압처리된 저밀도 폴리에틸렌 및 10%의 선형 저밀도 폴리에틸렌 (MFR: 5g/10분; 밀도: 0.935g/cm³; 융점: 125°C)로 구성된 혼합물 (총:72%)을 17%의 제조예 3 에서 제조한 폴리에테르 에스테르 아미드 (b3), 6%의 폴리아미드 수지 (UBE Nylon 6) 및 하기와 같이 제조한 산 - 개질된 저분자 폴리에틸렌(f)와 텀블링 혼합기에서 3 분간 건조 혼합시켰다. 이 혼합물을 230°C 로 설정된 벤트식 2 축 압출기에서 용융반죽한 후 가닥으로 압출시켜 펠렛으로 절단시켰다. 생성된 라벨의 평가 결과는 표 1 에 나타내었다.

산 - 개질된 저분자 폴리에틸렌 (f) 의 제조:

95 부의, 고분자 폴리에틸렌의 열분해로 수득된 저분자 폴리에틸렌 (수평균분자량 3,000 및 밀도 0.92 g/cm³), 5 부의 말레산 무수물 및 60 부의 크실렌의 혼합물을 질소 기류하 140°C 에서 용융시켰다. 1.5 부의 t-부틸 퍼옥시드의 50% 크실렌 용액을 용융물에 15 분에 걸쳐 적가한 후, 혼합물을 1 시간동안 반응시켰다. 반응의 완결후, 용매를 증발시켜 산 - 개질된 저분자 폴리에틸렌을 수득하였으며, 이의 산가는 25.7, 수평균분자량은 5,000 이었다.

비교예 6

회부성형용 라벨을 JP - A - 11 - 35288 의 교시에 따라 제조하였다. 생성된 라벨은 선행의 실시예와 동일한 방식으로 평가하였다. 수득된 결과는 표 1 에 나타내었다.

실시예 10

실시에 1 에서 사용한 것과 동일한 코어층용 수지 조성물 (A), 표면층용 수지 조성물(B), 중간층(II)용 펠렛 및 용융성 수지층(III)용 펠렛을 250°C, 240°C, 230°C, 및 230°C 로 각각 설정된 별개의 압출기에서 용융반죽시켜, B/A/II/III 순으로 공압출다이에서 중첩시킨 다음, 공압출 및 70°C 로 냉각시켜 4 층 라미네이트 필름을 수득하였다. 이 라미네이트 필름을 120°C 로 가열하여 엠보싱 금속 롤 및 백업 고무 롤을 통과시켜 용융성 수지층 (III)에 엠보싱 패턴 (0.13mm 간격의 200라인/인치; 역 그라비어형)을 부여하였다. 엠보싱된 필름은 120°C 에서 롤 사이에서 세로방향으로 6 배 연신시킨후, 50°C 로 냉각하여 트리밍하였다. 라미네이트 필름의 표면층 (B) 를 50 W/m²/min으로 코로나 방전 처리를 하였다. 생성된 4 층 라미네이트 필름은 0.91 g/cm³의 밀도 및 90 μm의 총두께 (B/A/II/III = 5/80/3/2μm) 를 갖는다. 용융성 수지층 (III) 면의 평균 표면 거칠기 (Ra) 는 2.4μm 이었다. 평가의 결과는 표 1 에 나타내었다.

실시에 11

(1) 코어층 (A)의 제조

88%의 프로필렌 단독중합체 Novatec PPMA - 8 (Japan Polychem Corporation사제 (융점: 164°C)), 10%의 고밀도 폴리에틸렌 Novatec HD HJ580 (Japan Polychem Corporation사제 (융점: 134°C; 밀도: 0.960 g/cm³)) 및 2%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5μm)로 구성된 수지 조성물 (A)를 압출기에서 용융반죽한 후 250°C 에서 다이를 통해 시트로 압출시켰다. 압출된 시트는 약 50°C 로 냉각시켰다. 이 시트를 약 153°C로 가열한후 상이한 주변 속도를 갖는 롤을 이용하여 세로방향으로 4 배 연신하여 일축 연신 필름 (A)를 수득하였다.

(2)표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트의 제조

85%의 프로필렌 단독중합체 Novatec PPMA - 3 (Japan Polychem Corporation 사제(융점: 165°C)), 5%의 고밀도 폴리에틸렌 HJ580 (밀도: 0.950 g/cm³) 및 10%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5μm)으로 구성된 수지 조성물 (B)를 240°C의 압출기에서 용융반죽시킨후 다이를 통해 일축 연신 필름 (A)상에 시트로 압출시켜 표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트를 수득하였다.

(3)라미네이트화

88%의 프로필렌 단독중합체 MA - 3, 10%의 고밀도 폴리에틸렌 HJ580, 및 2%의 칼슘 카르보네이트 분말 (입경 1.5 μm)으로 구성된 수지 조성물 (C), 실시에 1 에서 제조된 중간층 (II)용 펠렛, 및 실시에 1 에서 제조한 용융성 수지층 (III)용 펠렛을 별개의 압출기에서 용융반죽한 후(230°C), 공압출 다이에 공급 및 230°C의 다이에서 중첩시키고 최상층을 용융성 수지층(III)으로 하여 표면층 (B)/코어층 (A) 라미네이트의 코어층 (A) 상에 공압출시켰다. 라미네이트 필름은 실시에 1 과 동일한 방식으로 엠보싱시켰다.

생성된 5 층 라미네이트 필름 (B/A/C/II/III)을 160°C으로 재가열하고, 텐터 오븐에서 측면으로 7배 연신시키고, 이어서 164°C 에서 열경화시킨후 55°C 로 냉각 및 트리밍하였다. 표면층 (B)는 70W/m²/min 로 코로나 방전 처리하였다. 생성된 5 층 라미네이트 필름은 0.90g/cm³의 밀도 및 80μm의 총두께 (B/A/C/II/III = 20/40/15/3/2μm)를 가졌다. 용융성 수지층 (III)면의 평균 표면 거칠기 (Ra) 는 2.4μm 이었다. 이 라미네이트 필름은 JIS P8138에 따라 측정시 14% 의 투명도를 가졌다. 평가의 결과는 표 1 에 나타내었다.

실시에 12

코어층용 조성물 (A)가 90%의 프로필렌 단독중합체 MA - 8 및 10%의 고밀도 폴리에틸렌 HJ580으로 구성된 것만 제외하고, 5층 라미네이트 필름 (B/A/C/II/III = 20/40/15/3/2μm) 를 실시에 11과 동일한 방식으로 제조하였다. 용융성 수지층 (III)면의 평균 표면 거칠기 (Ra)는 2.3μm 이었다. 라미네이트 필름은 JIS P8138에 따라 측정시 투명도는 10% 이었다. 평가의 결과는 표 1 에 나타내었다.

실시에 13

실시에 12에서 사용한 것과 동일한 코어층용 수지 조성물 (A), 표면층용 수지 조성물(B), 중간층(II)용 펠렛 및 용융성 수지층(III)용 펠렛을 250°C, 240°C, 230°C, 및 230°C로 각각 설정된 별개의 압출기에서 용융반죽시켜, B/A/II/I II 순으로 공압출다이에서 중첩시킨 다음, 라미네이트 시트로 공압출 및 70°C 로 냉각시켜 4 - 층 라미네이트 필름을 수득하는 것만 제외하고 실시예 10 과 동일한 방식으로, 4층 라미네이트 필름 (B/A/II/III = 5/70/3/2 μ m)을 수득하였다. 생성된 4 층의 일축 연신 필름은 0.90 g/cm³의 밀도 및 80 μ m의 총두께 (B/A/II/III = 5/80/3/2 μ m)를 가졌다. 용융성 수지층 (III) 면의 평균 표면 거칠기 (Ra) 는 2.3 μ m 이었다. 라미네이트 필름은 JIS P813에 따라 측정시 투명도는 9% 이었다. 평가의 결과는 표 1 에 나타내었다.

조성, 연신 방향성 (" uni" 는 일축을 의미하고, " bi" 는 이축을 의미한다) 및 각층의 두께 및 라미네이트 필름의 투명성을 하기 표 2 에 나타내었다.

	실시예												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
중간층(II)의 두께 (μm)	3	4	15	1	2	3	3	3	3	3	3	3	3
용융성수지층의 두께 (μm)	2	1	2	4	15	2	2	2	2	2	2	2	2
수지와 유사한 오염으로 인한 필름 결함	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
움젯인쇄시 공극 및 방출에 대한 적합성	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
표면 저항률* ($\Omega/\text{스퀘어}$)	9E+11	1E+12	5E+11	6E+12	4E+12	2E+11	8E+10	2E+10	4E+12	5E+11	2E+12	3E+12	1E+12
금형내로 삽입에 대한 적합성	A	A	B	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A
용기에 대한 접착 강도 ($\text{g}/15\text{ mm}$)	540	530	710	620	830	520	510	500	580	660	440	450	410

	비교예					
	1	2	3	4	5	6
중간층(II)의 두께 (μm)	5	4	25	0.2	2	5
용융성수지층의 두께 (μm)	0	0.2	2	4	25	0
수지와 유사한 오염으로 인한 필름 결함	C	C	A	A	A	C
움젯인쇄시 공극 및 방출에 대한 적합성	A	A	A	B	A	A
표면 저항률* ($\Omega/\text{스퀘어}$)	6E+11	8E+11	5E+10	3E+15	3E+13	1E+12
금형내로 삽입에 대한 적합성	A	A	C	C	C	A
용기에 대한 접착 강도 ($\text{g}/15\text{ mm}$)	430	390	790	670	890	470

* 용융성 수지층면에서 측정

	표면층 (B)						코어층 (A)						이면층 (C)						중간층 (D)				용융성 수지층 (III)		투명도 (%)
	MA-3	HJ	CaCO ₃	TiO ₂	연신	두께 (μm)	MA-3	HJ	CaCO ₃	연신	두께 (μm)	MA-3	HJ	CaCO ₃	TiO ₂	연신	두께 (μm)	연신	두께 (μm)	연신	두께 (μm)				
Exs. 1, 6-9	51.5	3.5	42	3	uni	30	67	10	23	bi	40	51.5	3.5	42	3	uni	25	uni	3	uni	2	95			
Ex. 2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	"	1	95			
Ex. 3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	15	"	2	95				
Ex. 4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	1	"	4	95				
Ex. 5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2	"	15	95				
Comp. Ex. 1	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	5	"	0	95				
Comp. Ex. 2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	"	0.3	95				
Comp. Ex. 3	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	25	"	2	95				
Comp. Ex. 4	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.2	"	4	95				
Comp. Ex. 5	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2	"	25	95				
JP-A-11-352888의 실시예4																									
Comp. Ex. 6	51.5	3.5	42	3	uni	5	67	10	23	uni	80	"	"	"	"	"	"	3	uni	2	92				
Ex. 10	85	5	10	"	"	20	88	10	2	bi	40	88	10	2	"	uni	15	"	"	2	14				
Ex. 12	85	5	10	"	"	20	90	10	"	bi	40	88	10	2	"	uni	15	"	"	2	10				
Ex. 13	85	5	10	"	"	5	90	10	"	uni	70	"	"	"	"	"	"	3	"	2	9				

JP-A-11-32888 의 실시예 4

Ex. 10	51.5	3.5	42	3	uni	5	67	10	23	uni	80	-	-	-	-	uni	3	2	92
Ex. 11	85	5	10	-	"	20	88	10	2	bi	40	88	10	2	-	uni	15	2	14
Ex. 12	85	5	10	-	"	20	90	10	-	bi	40	88	10	2	-	uni	15	2	10
Ex. 13	85	5	10	-	"	5	90	10	-	uni	70	-	-	-	-	-	3	2	9

MA-3: 프로펠렌 단독중합체 (Japan Polychem Corporation)

MA-8: 프로펠렌 단독중합체 (Japan Polychem Corporation)

HJ580: 고밀도 폴리에틸렌 (Japan Polychem Corporation)

CaCO₃: 입 경 1.5 μm; TiO₂: 입 경 : 0.8 μm

Ex. : 실시예

Comp. Ex. : 비교예

발명의 효과

본 발명은 수지와 유사한 오염물의 발생 또는 물의 오염물의 유발없이 제조가능하고, 작업환경에 무관하게 인쇄, 절단, 블랭킹 및 금형으로의 삽입시 불충한 대전방지성으로 인한 불편함이 없으며, 성형된 용기에 대해 높은 접착 강도를 보이는 회부성형용 라벨을 제공한다.

본 출원은 일본 특허 출원 JP 2000 - 221735 (2000.7.4 출원) 및 JP 2001 - 026954 (2001.2.2 출원)에 기초하며, 각 특허의 전내용은 본문에 참조로 포함되어 있다.

명백히, 본 발명의 다양한 수정 및 변형이 상기의 교시에 비추어 가능하다. 그러므로 첨부된 청구항의 범위 내에서 본 발명은 여기에 특정하여 기재한 것과는 다르게 실행할 수 있다는 것은 말할 나위도 없다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 성분들을 포함하는 회부성형용 라벨 :

(I) 열가소성 수지 필름 베이스 층;

(II) 하기 성분을 포함하고 베이스층에 적층된 중간층 :

(a) 열가소성 수지 조성물, 및

(b) 1 종 이상의 대전방지제; 및

(III) 중간층에 적층된 용융성 수지층.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지층 (III)는 엠보싱 표면을 갖는 라벨.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 대전방지제는 폴리아미드 공중합체를 포함하는 라벨.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 대전방지제는 폴리에테르 에스테르 아미드를 포함하는 라벨.

청구항 5.

제 1 항에 있어서, 중간층은 하기 성분들을 포함하는 라벨 :

(a) 열가소성 수지 조성물로서 50 내지 95 중량%의 열가소성 수지;

(b) 대전방지제로서 5 내지 35 중량%의 폴리에테르 에스테르 아미드; 및

(c) 대전방지제로서 0 내지 10 중량%의 폴리아미드 수지.

청구항 6.

제 5 항에 있어서, 열가소성 수지 (a) 는 폴리올레핀 수지인 라벨.

청구항 7.

제 5 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (d) 0.01 내지 5중량%의 금속염을 포함하는 라벨.

청구항 8.

제 5 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (e) 0.5 내지 20 중량%의 이오노머를 포함하는 라벨.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (e) 0.5 내지 20 중량%의 이오노머를 포함하는 라벨.

청구항 10.

제 5 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (f) 1 내지 20중량%의 개질된 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 라벨.

청구항 11.

제 7 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (f) 1 내지 20중량%의 개질된 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 라벨.

청구항 12.

제 8 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (f) 1 내지 20중량%의 개질된 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 라벨.

청구항 13.

제 9 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물은 추가로 (f) 0.1 내지 20중량%의 개질된 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 라벨.

청구항 14.

제 1 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물이 폴리올레핀 수지를 포함하는 라벨.

청구항 15.

제 1 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물이 추가로 (d) 0.01 내지 5중량%의 금속염을 포함하는 라벨.

청구항 16.

제 1 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물이 추가로 (e) 0.5 내지 20 중량%의 이오노머를 포함하는 라벨.

청구항 17.

제 1 항에 있어서, 열가소성 수지 조성물이 추가로 (f) 1 내지 20 중량%의 개질된 저분자량 폴리에틸렌을 포함하는 라벨.

청구항 18.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지 층(III) 은 10 내지 60% 의 결정성, 10,000 내지 40,000 의 수평균분자량, 및 50 내지 130°C 의 용점을 갖는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 라벨.

청구항 19.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지 층(III) 은 10 내지 60% 의 결정성을 갖는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 라벨.

청구항 20.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지 층(III) 은 10,000 내지 40,000 의 수평균분자량을 갖는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 라벨.

청구항 21.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지 층(III) 은 50 내지 130°C 의 용점을 갖는 폴리에틸렌 수지를 포함하는 라벨.

청구항 22.

제 1 항에 있어서, 중간층 (II) 는 0.5 내지 20 μ m 의 두께를 가지며, 용융성 수지층 (III)는 0.5 내지 20 mm 두께를 갖는 라벨.

청구항 23.

제 1 항에 있어서, 중간층 (II) 는 0.5 내지 20 μ m 의 두께를 갖는 라벨.

청구항 24.

제 1 항에 있어서, 용융성 수지층 (III)는 0.5 내지 20 mm 두께를 갖는 라벨.

청구항 25.

제 1 항에 있어서, 중간층 (II) 에 면한 용융성 수지층 (III) 측의 반대편 면의 표면저항률이 1×10^{-9} 내지 $1 \times 10^{14} \Omega$ /스퀘어인 라벨.

청구항 26.

제 1 항에 있어서, 무기 미세분말, 유기 충전제, 및 이의 배합물로 구성된 군에서 선택된 1 종 이상을 추가로 포함하는 라벨.

청구항 27.

제 1 항에 있어서, 베이스층 (I)이 무기 미세분말, 유기 충전제 및 이의 배합물로 구성된 군에서 선택된 1 종 이상을 추가로 포함하는 라벨.

청구항 28.

제 1 항에 따른 라벨이 열 융합 결합에 의해 통합 접착되어 있는, 라벨이 부착된 수지 성형품.

청구항 29.

제 1 항에 따른 라벨을 포함하는, 라벨이 부착된 수지 성형품.

청구항 30.

제 1 항에 따른 라벨을 금형에 위치시키고, 이 금형에서 성형성 수지와 상기 라벨을 접촉시키고, 상기 성형성 수지를 상기 라벨이 포함된 제품으로 성형시키는 것을 포함하는 라벨링법.

도면

