

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 49/24

B32B 27/20 G09F 3/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02805353.2

[43] 公开日 2004 年 4 月 28 日

[11] 公开号 CN 1492800A

[22] 申请日 2002.2.12 [21] 申请号 02805353.2

[30] 优先权

[32] 2001.2.22 [33] JP [31] 046324/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/001146 2002.2.12

[87] 国际公布 WO02/066230 日 2002.8.29

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.22

[71] 申请人 YUPO 株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 西泽孝利 椎名真树

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

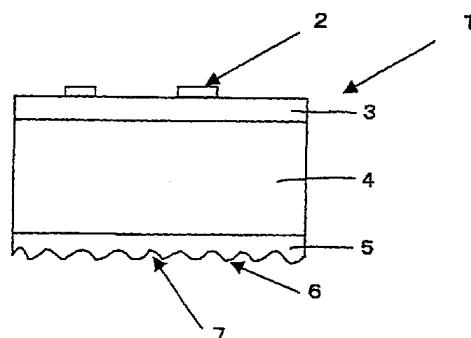
代理人 朱 丹

权利要求书 2 页 说明书 18 页 附图 1 页

[54] 发明名称 型内成形用标签

[57] 摘要

一种型内成形用标签，是至少由表面层、热合性树脂层等 2 层构成的未拉伸多层薄膜，或至少由表面层、中心层、热合性树脂层等 3 层构成的未拉伸多层薄膜，其中，表面层由含有永久防静电剂及无机微细粉末或/和有机填料的热塑性树脂组合物组成，且表面层的中心线平均粗糙度为 0.2 - 3 微米。根据本发明可以提供透明的型内成形用标签，因该标签具有优异的防静电性及油墨密接性，可进行利用单张纸的胶印中的表面印刷，其结果可以接受交货期短的小批量定单，而且印刷后标签的裁切、冲裁加工、装入于模具内的性能也优异，可牢固熔接于容器上而不会发生气泡。



ISSN 1008-4274

1. 一种型内成形用标签，是至少由表面层、热合性树脂层等 2 层构成的未拉伸多层薄膜，其特征在于，表面层由含有无机微细粉末及有机填料中的至少 1 种的热塑性树脂组合物组成，且表面层的中心线平均粗糙度为 0.2—3 微米。
2. 根据权利要求 1 所述的型内成形用标签，其特征在于，表面层的油墨密接强度在 1kg•cm 以上。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的型内成形用标签，其特征在于，多层薄膜的不透明度为 5—30%。
4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，表面层由含有
- | | |
|---------------------------|------------|
| 成分 A: 聚烯烃类树脂 | 40—94 重量%， |
| 成分 B: 永久防静电剂 | 5—40 重量%， |
| 成分 C: 无机微细粉末及有机填料中的至少 1 种 | 1—20 重量% |
- 的树脂组合物构成。
5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，热合性树脂层由含有
- | | |
|--------------|------------|
| 成分 a: 乙烯类树脂 | 60—95 重量%， |
| 成分 b: 永久防静电剂 | 5—40 重量% |
- 的树脂组合物构成。
6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，永久防静电剂的主成分为聚醚酯酰胺。
7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，通过压接绉纹辊，使表面层的表面粗糙化。
8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，通过压接中心线粗糙度为 0.5—5 微米的绉纹辊，使表面层的表面粗糙化。
9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，热合性树脂层的表面上实施有压花加工。

-
10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，多层薄膜的纵横拉伸弹性率均在 $8000-40000\text{kgf/cm}^2$ 范围内。
11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，多层薄膜由 3 层构成，且中心层中含有丙烯类树脂及乙烯类树脂
5 中的至少 1 种。
12. 根据权利要求 5 至 11 中任一项所述的型内成形用标签，其特征在于，成分 a 的乙烯类树脂的结晶度为 $10-60\%$ 、数均分子量为 $10000-40000$ 、且熔点为 $50-130^\circ\text{C}$ 。

型内成形用标签

5

技术领域

本发明涉及一种用于型内成形的标签，具体说是，涉及预先在模具内将该标签安装成该标签中被实施印刷的表面侧相接于模具壁面，并向模具内引导已熔融的热塑性树脂的型坯以完成中空成形，或者注射成形已熔融的热塑性树脂，或者使已熔融的热塑性树脂薄片进行真空成形或
10 加压成形，以制造标签贴合容器的用于型内成形的标签。

背景技术

以往在一体成形带标签的树脂成形容器时，在模具内预先装入坯料或
15 标签，之后通过注射成形、中空成形、差压成形、泡沫成形等，在模具内形成容器，并对容器进行烧彩釉等（参照特开昭 58—69015 号公报、欧洲公开专利第 254923 号说明书）。作为这种型内成形用标签，目前已提出的有，例如以由结晶性聚丙烯或聚乙烯等经挤压成形或压延成形所获得的未拉伸透明薄膜为基材，在该基材上用照相凹板式涂布机等涂布
20 乙烯·醋酸乙烯共聚物等低熔点烯烃类树脂溶液后经干燥所得到的标签、或者用粘合剂将低熔点烯烃类树脂层压于该基材上或用挤压层压方式直接层压后所得到的标签。

但是，由此获得的未拉伸透明薄膜其防静电性不够充分，且当进行单张纸胶印等时，在印刷机中的进排纸性上存在问题。另外，如果为了赋予防静电性能而混练转移型防静电剂，则不仅其长期防静电效果不够充分，而且存在胶印油墨的密接性不佳的问题。此外，特许第 2790197 号公报上所记载的透明的型内标签，虽然与容器的粘接性良好，但拉伸弹性率较低，为 2000—6000kg/cm²，所以在单张纸胶印中的进排纸性上同样存在问题。

30 因此，至今若要得到透明的型内成形用标签，至少需要 3 个工序，即

制造未拉伸薄膜的工序、利用凹印油墨等在其反面上进行反面印刷的工序、和在该印刷油墨上涂布、贴合或者挤压层压热合剂的工序，其结果，使标签的制造需要大量工作日，而且其价格也较高。

5 发明内容

本发明的目的在于提供防静电性和油墨的密接性良好并由此可以进行单张纸胶印中的表面印刷，其结果可以接受交货期短且批量小的定单，而且印刷后的标签的切断、冲裁加工、装入于模具内的性能等也良好，气泡发生少，并可牢固熔接在容器上的透明的型内成形用标签。

10 为了解决这些问题，本发明人等经研究发现通过使形成表面层的热塑性树脂组合物含有永久防静电剂和无机微细粉末或/和有机填料，并使表面粗糙度达到特定值，可以改善胶印印刷中的进排纸性，且可以改善胶印油墨的密接性，并最后完成了本发明。

15 即，本发明的透明的型内成形用标签是至少由表面层、热合性树脂层等 2 层构成的未拉伸多层薄膜，其特征在于，表面层由含有永久防静电剂和无机微细粉末及有机填料中的至少一种的热塑性树脂组合物构成，且表面层的中心线平均粗糙度为 0.2—3 微米。更为优选的透明的型内成形用标签的特征在于，热合性树脂层中的乙烯类树脂中含有永久防静电剂。

20

附图说明

图 1 是本发明一实施方式的型内成形用标签的截面图。

图中，1—型内成形用标签，2—印刷，3—表面层，4—中心层，5—热合性树脂层，6—压纹的峰，7—压纹的谷。

25

具体实施方式

型内成形用标签的结构：

下面进一步详细说明本发明的型内成形用标签。

30 图 1 是中空成形用标签的截面示意图，图中，1 为型内成形用标签，2 为印刷，3 是表面层，4 是中心层，5 是热合性树脂层。中心层 4 可以

根据需要设置在表面层 3 和热合性树脂层 5 之间。热合性树脂层的表面上实施了压花加工，由此可以防止型内成形时的气泡的发生。

表面层

5 1) 热塑性树脂

作为本发明表面层的原料，可以举出丙烯类树脂、高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、直链线型低密度聚乙烯、乙烯·醋酸乙烯共聚物、乙烯·丙烯酸共聚物、乙烯·丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯·甲基丙烯酸烷基酯共聚物（烷基的碳数为 1—8）、乙烯·甲基丙烯酸共聚物的金属盐、聚 4—甲基—1—戊烯、乙烯—环烯烃共聚物等聚烯烃类树脂；聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂；聚氯乙烯树脂；尼龙—6、尼龙—66、尼龙—610、尼龙—612 等聚酰胺类树脂；ABS 树脂、离聚物树脂等的薄膜，优选丙烯类树脂、高密度聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂等熔点在 130—280℃ 范围内的热塑性树脂，且这些树脂可以混合 2 种以上使用。

15 在这些树脂中优选使用聚烯烃类树脂。在聚烯烃类树脂中，从成本、耐水性、耐药品性等方面考虑，更优选使用丙烯类树脂、高密度聚乙烯。

作为丙烯类树脂，优选使用等规型或间同立构型及显示各种不同立体规整度的丙烯均聚物（聚丙烯）、以丙烯为主成分的丙烯与乙烯、1—丁烯、1—己烯、1—庚烯、4—甲基—1—庚烯等 α 烯烃的共聚物。这些共聚物可以是 2 元类或 3 元类，也可以是 4 元类，而且可以是无规共聚物，也可以是嵌段共聚物。另外，其含量在 40—94 重量%范围内为宜，优选在 30—90 重量%范围内。

2) 无机微细粉末、有机填料

25 对含于表面层中的无机微细粉末或/和有机填料的种类，没有特殊的限制。

作为无机微细粉末，可以举出重质碳酸钙、轻质碳酸钙、烧成粘土、滑石粉、硫酸钡、硅藻土、氧化镁、氧化锌、氧化钛、氧化硅等，而且这些还可以用脂肪酸进行表面处理。其中，重质碳酸钙、烧成粘土、滑石粉的价格低廉，成形性良好，因此优选。

30 作为有机填料，可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇

酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚苯乙烯、密胺树脂、聚乙烯亚硫酸酯、聚亚胺、聚乙醚酮、聚醚醚酮、聚苯撑亚硫酸酯、聚-4-甲基-1-戊烯、聚甲基丙烯酸甲酯、环烯烃的均聚物或环烯烃和乙烯的共聚物等熔点在 120—300℃、或者玻璃化转变温度在 120—280℃范围内的聚合物等。可以从所述无机微细粉末或/和有机填料中选择 1 种物质单独使用，也可以组合 2 种以上使用。另外，其含量以 1—20 重量%为宜，优选为 2—15 重量%。

3) 永久防静电剂

作为构成表面层的永久防静电剂，可以举出记载于特开昭 58—118838 号公报、特开平 1—163234 号公报等上的聚醚酯酰胺。作为聚醚酯酰胺的构成成分的 (i) 碳原子数为 6 以上的氨基酸或内酰胺、或者碳原子数为 6 以上的二胺和二羧酸的盐，可以使用 ω -氨基己酸、 ω -氨基庚酸、 ω -氨基辛酸、 ω -氨基壬酸、 ω -氨基癸酸、及 11-氨基十一酸、12-氨基十二酸等氨基酸或者己内酰胺、庚内酰胺、辛内酰胺及月桂内酰胺等内酰胺及六甲撑二胺-己二酸盐、六甲撑二胺-癸二酸盐及六甲撑二胺-间苯二酸盐等二胺-二羧酸的盐等，特别优选使用己内酰胺、12-氨基十二酸、六甲撑二胺-己二酸盐。

作为聚醚酯酰胺的构成成分的 (ii) 聚(环氧化物)二醇，可以使用聚乙二醇、聚(1,2-环氧丙烷)二醇、聚(1,3-环氧丙烷)二醇、聚氧戊环二醇、聚氧庚环二醇、环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段或无规共聚物及环氧乙烷和四氢呋喃的嵌段或无规共聚物等。其中，从防静电性优良的角度考虑，优选使用聚乙二醇。聚(环氧化物)二醇的数均分子量在 200—6000，特别是在 250—4000 范围内为宜，如果数均分子量小于 200，则所得的聚醚酯酰胺的机械性质差，而如果数均分子量超过 6000，则防静电性不够充分，因此不太理想。

作为聚醚酯酰胺的构成成分的 (iii) 碳原子数 4—20 的二元羧酸，可举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、萘-2,7-二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸及 3-磺基间苯二甲酸钠等芳香族二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸及二环己基-4,4'-二羧酸等脂环族二羧酸及丁二酸、草酸、己二酸、癸

二酸及十二烷二酸（癸烷二羧酸）等脂肪族二羧酸等，从聚合性、色调及物性等方面考虑，特别优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、己二酸、癸二酸及十二烷二酸。

发生反应时 (ii) 聚（环氧化物）二醇和 (iii) 二元羧酸以 1:1 摩尔比进行反应，但通常根据所使用的二元羧酸的种类，提供时改变其投入比。

作为聚醚酯的构成成分的 (ii) 聚（环氧化物）二醇和 (iii) 二元羧酸的用量为，以聚醚酯酰胺的构成单位计，在 90—10 重量%范围内，如果超过 90 重量%，则聚醚酯酰胺的机械性质不佳，且如果低于 10 重量%，则树脂的防静电性不佳，因此不太理想。

关于聚醚酯酰胺的聚合方法，没有特殊的限定，如可以利用

- (a) 使(i)氨基酸或内酰胺和 (iii) 二元羧酸进行反应，制备两末端为羧基的聚酰胺预聚物，然后在真空下使之与 (ii) 聚（环氧化物）二醇发生反应的方法、
- (b) 将所述 (i)、(ii)、(iii) 各个化合物投入到反应槽中，在水的存在下或没有水的条件下，进行高温加压反应，由此生成末端为羧酸的聚酰胺预聚物，之后在常压或减压下进行聚合的方法、
- (c) 将所述 (i)、(ii)、(iii) 化合物同时投入到反应槽中，使之熔融混合之后在高真空下一并进行聚合的方法等。

另外，关于聚合溶剂没有限制，例如可以使用三氧化锡等锡类催化剂、单丁基锡氧化物等锡类催化剂、四丁基钛酸盐等钛类催化剂、四丁基锆酸酯等锆酸酯类催化剂等中的 1 种或 2 种以上。

表面层成分中的聚醚酯酰胺 (b) 的含量通常为 5—40 重量%，优选 6—30 重量%。如果所述成分 (b) 的量少于上述范围，则其防静电性不够充分，如果超过上述范围，则标签表面的强度又会不够大。

为了进一步实现所述聚醚酯酰胺的防静电性，在聚醚酯酰胺中可以以 0.01—5 重量%的优选范围的量添加氯酸钠、过氯酸钠、氢氧化钙、氢氧化镁、氢氧化锆、氧化钙、氧化镁、磷酸钠等金属盐及以 Zn 或 Na 为抗衡离子的离聚物（在乙烯或丙烯和 α ， β -不饱和羧酸衍生物的共聚

物上加成化合价为 1—3 的金属离子而成的离子性聚合物)。进而, 为了提高聚醚酯酰胺和热塑性树脂的相溶性以提高机械强度, 可以以 0.5—5 重量%的优选范围量添加马来酸改性聚丙烯、马来酸改性聚乙烯等改性聚烯烃。

5

中心层

本发明的未拉伸多层薄膜中, 在表面层和热合性树脂层之间可以设置中心层。作为构成中心层的原料, 可以采用用于表面层上的热塑性树脂。其中, 优选含有聚烯烃类树脂。进而, 在聚烯烃类树脂中, 从成本、
10 耐水性、耐药品性等方面考虑, 优选含有丙烯类树脂或/和乙烯类树脂(高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、直链线型低密度聚乙烯等)。另外, 在含有丙烯类树脂时, 因刚度高, 优选丙烯均聚物的立体规整性较高的等规聚丙烯。

在这些热塑性树脂中, 以提高刚度及透明性为目的, 更优选添加成
15 核剂。作为这种成核剂, 1,3, 2,4—二苄叉山梨糖醇、1,3, 2,4—二—(对甲基苄叉)山梨糖醇、1,3—邻甲基苄叉 2,4—对甲基苄叉, 对叔丁基苯甲酸铝、磷酸双(4—叔丁基苯基)钠、磷酸 2,2'—亚乙基—双(4,6—二叔丁基苯基)钠、氧化铝、高岭土、滑石粉等苄叉山梨糖醇类、羧酸类、无机磷酸类、无机物等均可适用, 它们的添加量优选为 0.001—1 重量%
20 范围。

热合性树脂层

1) 乙烯类树脂

作为构成热合性树脂层的乙烯类树脂, 优选密度为 $0.940-0.970\text{g/cm}^3$
25 的高密度聚乙烯、密度为 $0.900-0.935\text{g/cm}^3$ 的低密度至中密度高压法聚乙烯、密度为 $0.880-0.940\text{g/cm}^3$ 的直链线型聚乙烯、乙烯·醋酸乙烯酯共聚物、乙烯·丙烯酸共聚物、乙烯·丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯·甲基丙烯酸烷基酯共聚物(烷基的碳数为 1—8)、乙烯·甲基丙烯酸共聚物的金属盐(Zn、Al、Li、K、Na 等)等熔点为 $50-130^\circ\text{C}$ 的聚乙烯类
30 树脂。

更为优选的是，结晶度（X线法）为10—60%、数均分子量为10000—40000的高压法聚乙烯、或直链线型聚乙烯。其中，从与容器的粘接性考虑，最优选的是，作为催化剂使用由芳环烯金属衍生物催化剂特别是芳环烯金属衍生物・アルモキサン催化剂或者例如公开在国际公开
5 W092/01723号小册子上的芳环烯金属衍生物、和可与芳环烯金属衍生物发生反应而生成稳定的阴离子的化合物组成的催化剂，使乙烯40—98重量%、和碳数3—30的 α -烯烃60—2重量%进行共聚合后所得到的直链线型聚乙烯。这些聚烯烃类树脂可以单独使用，也可以使用2种以上的混合物。另外，其含量为60—95重量%，优选70—90重量%。

10 2) 永久防静电剂

作为构成热合性树脂层的永久防静电剂，可以举出与含于表面层中的聚醚酯酰胺相同成分的树脂组合物。另外，其含量为5—40重量%，更优选10—30重量%。

15 任意成分

在本发明的表面层、中心层、热合性树脂层中，在不影响作为其目的的防静电性、油墨密接性、热合性等的范围内，可以任意添加其它的公知树脂用添加剂。作为该添加剂，可列举脂肪酰胺等增滑剂、防粘连剂、染料、增塑剂、脱模剂、抗氧化剂、阻燃剂、紫外线吸收剂等。

20

层厚

本发明的表面层厚度为1—40微米，优选为2—20微米范围。如果小于1微米，则防静电剂及油墨密接性不佳，而如果超过30微米，其不透明度会下降。中心层的厚度为0—200微米，优选为0—100微米范围。
25 热合性树脂层的厚度为1—30微米，优选为2—20微米范围。如果小于1微米，与容器的熔接强度低，且易发生气泡，如果超过30微米，则标签会发生卷缩现象，难以进行单张纸胶印，或者很难把标签固定到模具上，因此不太理想。另外，当这些层厚度的总计小于30微米时，其刚度较低，单张纸胶印性不佳，而若超过200微米，则贴合标签的端部的瓶颈(bottle)
30 强度会下降，从而会使耐坠落性下降。

中心线平均粗糙度

本发明表面层被粗糙化成其中心线平均粗糙度在 0.2—3 微米的范围内为宜。该粗糙化可以在从模中挤压出树脂组合物并用铸辊 (cast roll) 进行冷却时, 通过转印印在铸辊表面的绉纹而进行, 也可以通过在完成铸件 (cast) 冷却之后, 再对挤压薄片进行加热的同时, 压接中心线平均粗糙度为 0.5—5 微米的绉纹辊的方法进行。

通过将表面层粗糙化成其中心线平均粗糙度在 0.2—3 微米的范围内, 可以提高利用 UV 油墨时的印刷后的油墨密接性。如果中心线平均粗糙度小于 0.2 微米, 油墨的密接性不佳。而如果超过 3 微米, 表面的凹凸过大, 印刷后在外观上不太光滑。

压花加工

如上所述, 在标签的热合性树脂层中, 为了在中空成形时防止气泡的发生, 如特开平 2—84319 号公报、特开平 3—260689 号公报上所记载, 可以实施压花加工。该压纹优选为每 2.54 厘米有 5—300 条线的压花加工, 可以转印凹印型、金字塔型、斜线型及其相反型等任一种图案, 但更优选利用雕刻有逆凹印型图案的辊, 在热合性树脂层侧转印加工凹印型图案。另外, 如上所述, 该加工可以在铸件冷却时进行, 也可以在冷却之后再继续进行加热而完成转印。

印刷

对于这些型内成形用标签, 最好预先进行电晕放电处理或火焰等离子体处理等表面加工, 以改善表面层的印刷性。

作为印刷, 可以实施凹印、胶印 (油性, UV)、苯胺印刷、活版印刷 (UV)、丝网印刷、喷墨印刷、电子照相印刷等, 同时记录棒涂、制造商、销售公司名称、特征、商品名、使用方法等。

经印刷的标签 (1) 通过冲裁加工被分成所需要的形状和尺寸。该型内成形用标签通常被制造成卷绕杯状容器的侧面的坯料, 在中空成形中被制造成贴合在瓶状容器的表面面侧或/和里侧的标签。

油墨密接性

使用作为 UV 油墨的“ベストキュアー 161S”（商品名，（株）T &K TOKA 制），在 25℃、相对湿度为 40%的环境下进行印刷之后，
5 以刚照射紫外线后的实施了印刷的面上贴上“纤维带”（商品名，ニチバン（株）制），并用内部粘接强度试验器（熊谷理机工业（株）制），测定了剥离纤维带时的油墨密接强度（kg·cm）。油墨密接强度在 1 kg·cm 以上，优选在 2 kg·cm 以上。如果小于 1 kg·cm，则虽然剥离时有阻力，但油墨几乎都会被剥离，在实用上存在问题。

10 若要提高油墨的密接性，除了使表面层粗糙化之外，优选在表面层中含有乙烯·醋酸乙烯共聚物、乙烯·丙烯酸共聚物、乙烯·丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯·甲基丙烯酸烷基酯共聚物（烷基的碳数为 1—8）、乙烯丙烯酸共聚物的金属盐等具有极性基团的热塑性树脂。

15 型内成形

在设置该型内成形用标签时，使该标签的印刷面接触于差压成形模具的下母模具的内表面，之后通过吸引作用被固定在模具内壁上，接着容器成形材料树脂薄片的熔融物被引导至下母模具的上方，利用常用法进行差压成形，成为容器的外壁上一体熔接有标签的标签贴合容器。
20 差压成形可以采用真空成形、加压成形中的任一种，通常优选并用该两种且利用柱型助推器的差压成形。

另外，该标签特别适合作为将熔融树脂的坯料通过加压压接于模具内壁的中空成形用的型内标签使用。

由此制造的标签贴合容器，在标签（1）被固定在模具内之后，标签
25 与树脂容器一体成形，因此标签（1）不会发生变形，容器主体和标签（1）之间的密接强度较高，也不会产生气泡，可形成为由标签所修饰的外观良好的容器。

<实施例>

30 下面根据实施例及比较例，进一步详细说明本发明。

[I] 物性的测定方法和评价方法

实施例及比较例中的物性的测定和评价是按照以下所示的方法实施的。

(1) 物性的测定

- 5 (a) MFR: 以 JIS-K-7210 为基准
(b) 密度: 以 JIS-K-7112 为基准
(c) 不透明度: 以 JIS-P-8138 为基准
(d) 表面固有电阻: 以 JIS-K-6911 为基准, 在 23℃、相对湿度 50%的气氛下测定。
10 (e) 中心线平均粗糙度: 以 JIS-0601 为基准, 用 (株) 小坂研究所制的サーフューダー SE-30 测定。

(2) 胶印

(f) 进排纸性:

- 15 用三菱重工 (株) 制ダイヤ II 型印刷机, 油墨采用的是 UV 油墨即 “ベストキュア—161S” (商品名, (株) T&K TOKA 制), 在 25℃、相对湿度为 40%的环境下, 用菊半版 (636 mm×470 mm) 的纸张尺寸, 以 7000 张/小时的速度连续印刷了 1000 张。此时用下述的基准判断了因进纸装置中的故障 (续 2 张、或纸的偏移) 而使仪器停止的次数。

- 20 ◎: 仪器一次也没有停止
○: 仪器停止过 1—3 次
×: 仪器停止过 4 次以上

(g) 油墨的密接性:

- 25 在刚照射紫外线之后的实施印刷的面上, 贴合 “纤维带” (商品名, ニチバン (株) 制), 并用内部粘接强度试验器 (熊谷理机工业 (株) 制), 测定了剥离纤维带时的油墨密接强度 (kg·cm)。所得强度和实际使用上的良好与否的判断, 是按以下的基准进行。

- 2 kg·cm 以上 ◎: 油墨没有被剥离的状态
1—小于 2 kg·cm ○: 有少量油墨被剥离, 但实用上不存在问题的水平
30

- 0.5—小于 1 kg·cm △：剥离时虽有阻力，但油墨几乎都被剥离，实用上存在问题。
- 小于 0.5 kg·cm ×：油墨全部被剥离，且剥离时也几乎没有阻力，不能实际应用。

5

(3) 型内成形

用(株)プラコ 制的中空成形机(V-50 型)，并采用ぺんてる(株)制的自动标签供给装置，将经冲裁加工的型内成形用标签(宽 70 mm，长 90 mm)，固定在吹塑成形用组合模(容量为 800ml)的一侧上，且使其
10 印刷面侧与模具相接触，之后在 200℃熔融挤出高密度聚乙烯(日本ポリケム(株)制、ノバテック PE, HB330，熔点 133℃)的型坯，接着，合上组合模之后，向型坯提供 4.5kg/cm² 的压力，使型坯发生膨胀，并密接于模具，成为容器状，此时会同时与型内用标签发生熔接，待冷却该模具之后，打开模具，取出贴合有标签的中空容器。

15

(h) 气泡的发生：

连续型内成形 10 个容器，均没有发生气泡的视为○，有 1 个以上发生气泡的视为×。

(i) 标签与容器的熔接强度：

以 15 mm 宽度切取通过中空成形贴合在容器上的标签，并用岛津制作
20 所制的拉伸试验机“オートグラフ，AGS-D 形”，以 300 mm/分钟的拉伸速度，进行 T 字剥离，求出了标签与容器之间的粘接强度。

对于标签实用性的判断标准如下。

400 (g/15mm) 以上：实用上完全没有问题。

200—400 (g/15mm)：粘接性稍弱，但实用上没有问题。

25

200 (g/15mm) 以下：实用上存在问题。

[II] 实施例

[聚醚酯酰胺的制备]

将 12-氨基十二酸 55 份、数均分子量为 1000 的聚乙二醇 40 份及己
30 二酸 15 份，与“イルガノックス 1098”（抗氧化剂）0.2 份及三氧化铋

催化剂 0.1 份一同投入于具有螺旋搅拌桨的反应容器中，进行氮气置换之后，在 260℃加热搅拌 60 分钟，制成透明的均质溶液之后，在 260℃、0.5mmHg 以下的条件下，聚合 4 小时，得到了粘稠且透明的聚合物。将聚合物以肠丝状喷到冷却带上，进行造粒，调制了丸状的聚醚酯酰胺 (b1)。

将 ε-己内酰胺 50 份、数均分子量为 1000 的聚乙二醇 40 份及十二烷二酸 10 份，与“イルガノックス 1098”0.2 份及三氧化锑催化剂 0.02 份一同投入于在 b1 的制造中使用的反应容器中，进行氮气置换之后，在 260℃加热搅拌 60 分钟，得到透明的均质溶液之后，减压到 500mmHg，去除反应容器气相部的水分，并添加了四丁基锆酸酯 0.08 份。接着，在 260℃、0.5mmHg 以下的条件下，聚合 3 小时，得到了粘稠且透明的聚合物。以下采用与 (b1) 相同的方法，调制了聚醚酯酰胺 (b2)。

[标签的制造例]

(实施例 1)

(1) 用已设定为 230℃的挤出机，对由丙烯均聚物 70 重量% (日本ポリケム (株) 制、“ノバテック PP、MA-4”，商品名，熔点 164℃)、平均粒径 1.5 微米的碳酸钙粉末 5 重量%、由所述制造例得到的聚醚酯酰胺 (b1) 19 重量%、马来酸改性聚丙烯 1 重量% (三菱化学 (株) 制，“MODIC、P-300M”商品名)、及乙烯·醋酸乙烯共聚物 5 重量% (日本ポリケム (株) 制、“ノバテック EVA、LV440”) 构成的树脂组合物 (A) 进行了熔融混练。

(2) 用已设定为 240℃的挤出机，对丙烯均聚物 (B) (日本ポリケム (株) 制、“ノバテック PP、MA-4”，商品名，熔点 164℃) 进行了熔融混练。

(3) 用已设定为 200℃的挤出机，对由采用芳环烯金属衍生物催化剂使乙烯和 1-己烯发生共聚而得到的 MFR 为 18g/10 分、密度为 0.898g/cm³、熔点为 90℃的乙烯·1-己烯共聚物 (1-己烯含量 22 重量%，结晶度 30，数均分子量 23000) 70 重量%、

和熔点为 110℃的高压法低密度聚乙烯 30 重量%组成的树脂组合物 (C) 进行了熔融混练。

5 (4) 由所述 (1) — (3) 熔融混练而成的树脂组合物引至具有 3 层复合岐管的模内, 在模内进行层压, 使之成为 (A) / (B) / (C) 结构, 并以片状挤出, 且使树脂组合物 (A) 接触于被设定为 50℃的中心线平均粗糙度为 1 微米的铸辊, 之后将片材冷却至 60℃。通过调节挤出机的转速, 使 (A) / (B) / (C) 的层厚分别达到 15 微米/70 微米/15 微米。

10 (5) 接着, 使片材通过金属压花辊 (每英寸 250 条线, 逆凹印型) 和胶辊之间, 在热合性树脂层侧进行压花加工, 印上相隔 0.1 mm 间隔的图案之后, 切割翅片部, 并在表面层侧, 作为放电电极使用 4 个突出的电极, 且作为高频电源使用春日电机 (株) 制 AGI-201 型放电处理装置, 进行 60W·分/m² 的放电处理之后, 卷取所得的片材。将该片材裁成 636 mm×470 mm, 对其印刷性及型内成形性进行了评价。这些结果示于表 1 中。

(实施例 2—5 及比较例 1)

除了将各层的配合改成表 1 所述的组成之外, 按照与实施例 1 相同的方法得到了型内标签。对它的评价结果示于表 1 中。

20

(比较例 2—6)

除了铸辊使用表面为镜面光泽 (中心线平均粗糙度为 0.05 微米) 的辊之外, 根据表 1 所述的配合, 得到了型内标签。另外, 在比较例 6 中, 没有对热合性树脂层实施压花加工。

25 虽然参照详细且特定的实施方式说明了本发明, 但是在不脱离本发明宗旨的范围内, 可以进行各种各样的变更或修改, 这对本领域技术人员来说是很容易做到的。

本申请是将于 2001 年 2 月 22 日提出的日本特许申请 (特愿 2001—046324) 作为基础, 其中的内容作为参照也写入了本说明书。

30 <工业上的利用可能性>

根据本发明，可以提供透明的型内成形用标签，该标签可进行利用单张纸的胶印中的表面印刷，其结果可以接受交货期短的小批量定单，而且印刷后标签的裁切、冲裁加工、装入于模具内的性能也优异，可牢固熔接于容器上而不会发生气泡。

5

表1（之一）

				实施例				
				1	2	3	4	5
配 合	表 面 层	热塑性树脂	聚丙烯“MA-4”	70	75	—	70	70
			高密度聚乙烯“HY540”	—	—	75	—	—
			马来酸改性聚丙烯	1	1	—	1	1
			马来酸改性聚乙烯	—	—	1	—	—
			乙烯-醋酸乙烯共聚物	5	—	—	5	5
		永久防静电剂	聚醚酯酰胺（b1）	19	—	19	19	19
			聚醚酯酰胺（b2）	—	19	—	—	—
		无机微细粉末	碳酸钙	5	5	5	5	5
		转移型防静电剂	“エレクトロストリッパ- TS-5”	—	—	—	—	—
	中 心 层	热塑性树脂	聚丙烯“MA-4”	100	100	—	100	—
			聚丙烯“FY-6C”	—	—	—	—	100
			聚丙烯“FL-25”	—	—	—	—	—
			高密度聚乙烯“HY540”	—	—	100	—	—
	热 合 性 树 脂 层	热塑性树脂	乙烯·1-己烯共聚物	70	70	70	62.9	62.9
			高压法低密度聚乙烯	30	30	30	27	27
		永久防静电剂	聚醚酯酰胺（b1）	—	—	—	10	10
			金属盐	—	—	—	0.1	0.1
		转移型防静电剂	“エレクトロストリッパ- TS-5”	—	—	—	—	—
		压花加工		有	有	有	有	有

高密度聚乙烯“HY540”	日本ポリケム（株）制，商品名
马来酸改性聚乙烯	三菱化学（株）制，“MODIC，L-400H”商品名
“エレクトロストリッ パーTS-5”	花王（株）制，商品名
5 聚丙烯“FY-6C”	日本ポリケム（株）制，商品名， 聚丙烯均聚物
聚丙烯“FL-25”	日本ポリケム（株）制，商品名， 丙烯-乙烯无规共聚物
金属盐	磷酸钠

表 1 (之二)

				比较例					
				1	2	3	4	5	6
配 合	表 面 层	热塑性树脂	聚丙烯“MA-4”	100	70	70	93	93	93
			高密度聚乙烯“HY540”	—	—	—	—	—	—
			马来酸改性聚丙烯	—	1	1	—	—	—
			马来酸改性聚乙烯	—	—	—	—	—	—
			乙烯-醋酸乙烯共聚物	—	5	5	—	—	—
		永久防静电剂	聚醚酯酰胺(b1)	—	19	19	—	—	—
			聚醚酯酰胺(b2)	—	—	—	—	—	—
		无机微细粉末	碳酸钙	—	5	5	5	5	5
		转移型防静电剂	“エレクトロストリッパ- TS-5”	—	—	—	2	2	2
	中 心 层	热塑性树脂	聚丙烯“MA-4”	100	100	—	100	100	100
			聚丙烯“FY-6C”	—	—	—	—	—	—
			聚丙烯“FL-25”	—	—	100	—	—	—
			高密度聚乙烯“HY540”	—	—	—	—	—	—
	热 合 性 树 脂 层	热塑性树脂	乙烯·1-己烯共聚物	70	70	70	70	68	70
			高压法低密度聚乙烯	30	30	30	30	30	30
		永久防静电剂	聚醚酯酰胺(b1)	—	—	—	—	—	—
			金属盐	—	—	—	—	—	—
		转移型防静电剂	“エレクトロストリッパ- TS-5”	—	—	—	—	2	—
		压花加工		有	有	有	有	有	无

高密度聚乙烯“HY540”

日本ポリケム(株)制, 商品名

马来酸改性聚乙烯

三菱化学(株)制, “MODIC, L-400H” 商品名

“エレクトロストリッ

花王（株）制，商品名

パー TS-5”

聚丙烯“FY-6C”

日本ポリケム（株）制，商品名，

聚丙烯均聚物

5 聚丙烯“FL-25”

日本ポリケム（株）制，商品名，

丙烯-乙烯无规共聚物

金属盐

磷酸钠

表 1（之三）

			实施例				
			1	2	3	4	5
评价	中心线平均粗糙度	表面层侧	0.8	0.9	1.1	0.8	0.8
	不透明度		11	12	19	12	11
	拉伸弹性率	纵	15000	15000	16000	15000	19000
		横	15000	15000	16000	15000	19000
	表面固有电阻	表面层侧	2×10^{12}	3×10^{12}	8×10^{11}	2×10^{12}	2×10^{12}
		热合性树脂层侧	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}	7×10^{11}	7×10^{11}
	UV 胶印进排纸性		○	○	○	◎	◎
	UV 胶印油墨密接性		◎	○	○	◎	◎
	气泡的发生		○	○	○	○	○
	与容器的密接强度		450	450	440	420	480

表 1（之四）

			比较例					
			1	2	3	4	5	6
评价	中心线平均粗糙度	表面层侧	0.8	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	不透明度		5	11	10	11	12	12
	拉伸弹性率	纵	15000	15000	6000	15000	15000	15000
		横	15000	15000	6000	15000	15000	15000
	表面固有电阻	表面层侧	1×10^{15}	2×10^{12}	2×10^{12}	4×10^{11}	4×10^{11}	4×10^{11}
		热合性树脂层侧	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}	1×10^{15}	7×10^{11}	1×10^{15}
	UV 胶印进排纸性		×	○	×	○	◎	○
	UV 胶印油墨密接性		△	△	△	×	×	×
	气泡的发生		○	○	○	○	×	×
	与容器的密接强度		460	450	460	450	80	230

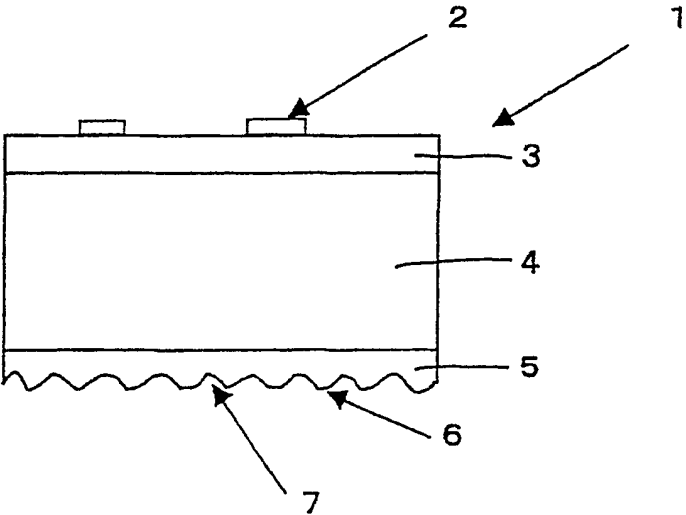


图 1