

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1608841 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

---

(21) 申请号 200410079152.1

(22) 申请日 2004.09.15

(30) 优先权数据

04076302.1 2004.04.28 EP

10/669,221 2003.09.24 US

10/803,318 2004.03.18 US

(73) 专利权人 埃克森美孚化学专利公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 M·P·拉维尔 D·S·戴维斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5998017 A, 1999.12.07, 图 1, 权利要求

60–61.

审查员 崔震

---

权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

整理收缩

(57) 摘要

本发明涉及结合富茂金属层和含 HDPE 层的薄膜结构。优选的实施方案是具有富茂金属表层和含 HDPE 芯层的结构。本发明的结构尤其适用于整理收缩。

1. 一种包括 A/B/A 结构的多层膜结构, 其中芯层 B 包括 60–80wt% 的 LDPE 和 40–20wt% 的 HDPE, 表层 A 各自独立地选自含 85–95wt% 的 mLLDPE、15–0wt% 的 HDPE 和 15–0wt% 的 LDPE 的组合物, 其中表层中各组分含量之和为 100wt%。

2. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述 mLLDPE 的密度为 0.918–0.927g/cm<sup>3</sup>。

3. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中在所述 B 层内的 HDPE 的密度为 0.940–0.970g/cm<sup>3</sup>。

4. 权利要求 3 的多层膜结构, 其中在所述 B 层内的 HDPE 的密度为 0.960–0.965g/cm<sup>3</sup>。

5. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述 LDPE 的密度为 0.916–0.935g/cm<sup>3</sup>。

6. 权利要求 5 的多层膜结构, 其中所述 LDPE 的密度为 0.925–0.935g/cm<sup>3</sup>。

7. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述层 A 和层 B 当形成总厚度小于 50 微米的共挤出结构 A/B/A 时, 其 1% 正割模量 MD 为至少 400mPa, 1% 正割模量 TD 为至少 400mPa, 二者均根据 ASTM D882 测量。

8. 权利要求 7 的多层膜结构, 其 1% 正割模量 MD 为至少 500mPa, 1% 正割模量 TD 为至少 500mPa, 根据 ASTM D882 测量。

9. 权利要求 8 的多层膜结构, 其 1% 正割模量 MD 为至少 600mPa, 1% 正割模量 TD 为至少 600mPa, 根据 ASTMD882 测量。

10. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述芯层 B 包括 70–80wt% 的 LDPE, 30–20wt% 的 HDPE, 和所述表层 A 各自独立地选自含 85–95wt% 的 mLLDPE 和 15–5wt% 的 HDPE 的共混物。

11. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述层 A 和层 B 当形成总厚度小于 50 微米的共挤出结构 A/B/A 时, 其 20° 和 60° 之间光泽度差值为 2% 或更低, 光泽度根据 ASTM D2457 测量。

12. 权利要求 1 的多层膜结构, 其进一步包括位于至少一个所述 A/B 层之间的至少一层, 所述至少一层选自粘结层、再加工材料层, 和选自含 HDPE 和 LDPE 的共混物的层。

13. 权利要求 1 的多层膜结构, 其中所述多层膜是共挤出的、热收缩膜。

14. 一种包括 A/B/A 层结构的薄膜, 其中 A 层是表层, 它们可以相同或不同, 各自独立地选自含密度为 0.918–0.927g/cm<sup>3</sup> 的 mLLDPE 的共混物, B 层是芯层, 它包括含 HDPE 和 LDPE 的共混物。

15. 权利要求 14 的薄膜, 其中至少一层所述 A 层进一步包括 HDPE 和 / 或 LDPE, 所述 LDPE 的用量为 1–20wt%, 所述 HDPE 的密度为 0.940–0.970g/cm<sup>3</sup>。

16. 权利要求 15 的薄膜, 其中所述 LDPE 的用量为 2–10wt %, 所述 HDPE 的密度为 0.960–0.965g/cm<sup>3</sup>。

17. 一种整理收缩缠绕结构, 其包括藉助权利要求 1 的多层膜结构缠绕的一组物体。

18. 权利要求 1–13 任一项的多层膜结构在加工中的用途, 其中薄膜缠绕待包装的结构, 然后使已缠绕的产品受热以使薄膜收缩并向该结构施加保持力。

19. 权利要求 14–16 中任一项的薄膜在加工中的用途, 其中薄膜缠绕待包装的结构, 然后使已缠绕的产品受热以使薄膜收缩并向该结构施加保持力。

## 整理收缩

[0001] 发明领域

[0002] 本发明涉及整理收缩 (collation shrink) 膜用的共挤出结构和它所使用的聚乙烯共混物。

[0003] 发明背景

[0004] 整理收缩涉及使用热收缩膜将物体捆扎在一起。整理收缩用于非常广泛的各种各样的应用中，并特别用于食品或饮料的二次 (secondary) 包装。实例包括金属罐和塑料瓶。

[0005] 典型地，在室温下施加薄膜并放置在热源下，使之收缩。在收缩包装线上的合适性能特征包括充足的劲度，从而允许薄膜合适地缠绕正被包装的物体；充足的尺寸收缩率，以确保紧密地配合；和足够低的摩擦系数 (COF) 供切削加工和包装处理。适于用作整理收缩的薄膜必须具有高的热收缩力，以确保紧密配合；和高的拉伸强度，以耐受运输过程中的装卸和不合理的使用。

[0006] 另外，包装必须具有优秀的展示性能，其中包括光泽（优选在不同角度下使吸引力最大）、雾度（或“接触透明度”）和透明度（“透过透明度 (see-through clarity)”）。

[0007] 最后，整理收缩膜制造商希望薄膜具有低熔体压力的性能并能够使用低发动机功率，从而允许较高的生产速度。

[0008] 尽管公知如何单独改进上述的许多性能，但在商业上有吸引力的具有足够薄度的薄膜当中，目前可获得的结构没有令人满意地结合所有这些性能。

[0009] 聚乙烯是在整理收缩膜中使用的一种具有吸引力的组分。各类聚乙烯是本领域已知的。可在高压下使用自由基引发剂制备低密度聚乙烯 (“LDPE”)，且典型的密度范围是 0.916–0.940g/cm<sup>3</sup>。LDPE 也被称为“支化”或“多相支化”聚乙烯，这是因为相对大量的长链支链从聚合物主链上延伸。在相同密度范围内，即 0.916–0.940g/cm<sup>3</sup> 的线性且不含有大量长链支链的聚乙烯也是公知的；可采用常规的齐格勒 – 纳塔催化剂或采用单个位点的催化剂如茂金属催化剂，生产这种“线性低密度聚乙烯” (“LLDPE”)。相对较高密度，典型地在 0.928–0.940g/cm<sup>3</sup> 范围内的 LDPE 或 LLDPE，有时称为中密度聚乙烯 (“MDPE”) 或线性中密度聚乙烯 (LMDPE)。具有仍然更高密度的聚乙烯是高密度聚乙烯 (“HDPE”)，即密度大于 0.940g/cm<sup>3</sup> 的聚乙烯，并通常采用齐格勒 – 纳塔催化剂、铬催化剂或甚至单个位点催化剂如茂金属催化剂来制备。极低密度聚乙烯 (“VLDPE”) 也是公知的。可通过许多不同方法来生产 VLDPE，得到具有不同性能的聚合物，但通常可描述为密度小于 0.916g/cm<sup>3</sup>，典型地 0.890–0.915g/cm<sup>3</sup> 或 0.900–0.915g/cm<sup>3</sup> 的聚乙烯。

[0010] 美国专利 No. 6187397 教导了不含茂金属聚乙烯的三层共挤出热收缩膜。该专利教导了通过三层共挤出获得现有技术“高透明度”的热收缩聚乙烯膜，其中主要由 (> 50wt%) 相对密度为 0.918–0.930 的自由基聚乙烯构成且任选地采用 HDPE 赋予劲度的芯层夹在主要由 (80–90wt%) 密度为 0.918–0.927 的茂金属线性聚乙烯构成的两层之间。

[0011] 美国专利 No. 6340532 公开了由优选用改进的齐格勒纳塔催化剂制备的“假均相 (pseudohomogeneous)”线性低密度聚乙烯树脂制造的收缩膜。讨论了在现有技术的收缩膜中使用的“均相”树脂，即茂金属树脂的各种缺陷。

[0012] 美国专利 No. 6368545 教导了使用特殊方法制备的高透明度的多层吹塑共挤出膜, 其中薄膜被描述为具有 HDPE 的中心层。

[0013] 美国专利申请 No. 20020187360 涉及可热收缩的共挤出聚乙烯膜层压材料, 它具有夹在包括线性低密度聚乙烯和线性高密度聚乙烯的相对较高熔点的两个表面层之间的包括密度为 0.910–0.930g/cm<sup>3</sup> 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 和密度为 0.880–0.915g/cm<sup>3</sup> 的线性极低密度聚乙烯 (VLDPE) 的相对低熔点的芯层。

[0014] WO 01/44365 描述了由茂金属催化的中密度聚乙烯 (mMDPE) 和低密度聚乙烯 (LDPE) 的均相共混物生产吹塑薄膜。该共混物可夹在两层 LDPE 之间共挤出, 制造在该参考文献中教导的吹塑薄膜, 其具有 LDPE 的良好光学性能和 MDPE 的良好机械和加工性能。

[0015] 其它感兴趣的专利包括美国专利 No. 6492010、美国法定发明登记 H2073、WO 95/00333 和 EP 0597502。

[0016] 由茂金属聚乙烯提供的高光泽度是非常具有吸引力的性能。然而, 包括茂金属聚乙烯的薄膜层在不存在特定添加剂的情况下具有非常高的摩擦系数。反过来, 这些添加剂降低整理收缩膜所需的光学性能。可高效生产的利用茂金属聚乙烯的高光泽能力且具有在整理收缩膜中所寻求性能的薄膜是非常需要的。

[0017] 本发明人令人惊奇地发现: 通过具有包含 HDPE 的芯层和包含茂金属聚乙烯和任选地至少一种 HDPE 或 LDPE 树脂的表层的结构, 可获得改进的整理收缩膜。

#### [0018] 发明概述

[0019] 本发明涉及具有至少两层的薄膜结构: 包含 HDPE 的层和包含茂金属催化的聚乙烯 (下文 mPE), 并任选地进一步包括至少一种 HDPE 或 LDPE 的层。本发明进一步涉及包括缠绕各种物体的前述收缩膜的整理收缩缠绕结构。

[0020] 在优选的实施方案中, 薄膜结构包括被两层茂金属表层夹在中间的含 HDPE 的芯层。在更优选的实施方案中, 至少一层所述茂金属表层进一步包括至少一种 HDPE 或 LDPE。

[0021] 本发明的目的是提供前述发明的各种实施方案, 其具有独特的性能, 尤其在光学、强度、和加工性能方面, 以及在所得的收缩 - 缠绕结构的性能上。

[0022] 本发明另一目的是提供在收缩包装线上具有合适性能的整理收缩膜。

[0023] 本发明又一目的是提供具有合适性能以处理运输过程中的不合理使用的收缩整理膜。

[0024] 本发明又一目的是提供在销售点具有吸引人的展示性能的收缩缠绕结构。

[0025] 当参考下述详细说明、优选实施方案、实施例和所附权利要求, 这些和其它目的、特征和优点将是显而易见的。

#### [0026] 发明详述

[0027] 在一个实施方案中, 提供具有至少两层的薄膜结构。一层 (在此处称为第一层和在一个实施方案中称为芯层) 包括高密度聚乙烯 (下文“HDPE”) 和第二层 (在此处也称为至少一个表层) 包括单个位点催化的聚乙烯, 如茂金属聚乙烯或 mPE。

[0028] 此处所使用的 HDPE 是指密度大于 0.940g/cm<sup>3</sup> 的聚乙烯。术语“高密度聚乙烯”聚合物和“HDPE”聚合物是指密度大于 0.940g/cm<sup>3</sup> 的乙烯均聚物或共聚物。具有大于两类单体的聚合物, 如三元共聚物, 也包括在此处所使用的术语“共聚物”内。

[0029] 一般地, 制造本发明中可用的 HDPE 共聚物有用的共聚单体包括 α - 烯烃, 如

$C_3-C_{20}$   $\alpha$ -烯烃, 和优选  $C_3-C_{12}$   $\alpha$ -烯烃。 $\alpha$ -烯烃共聚单体可以是线性或支化的, 和视需要可使用两种或多种共聚单体。合适的共聚单体的实例包括线性  $C_3-C_{12}$   $\alpha$ -烯烃和具有一个或多个  $C_1-C_3$  烷基支链或一个芳基的  $\alpha$ -烯烃。具体实例包括丙烯;3-甲基-1-丁烯;3,3-二甲基-1-丁烯;1-戊烯;1-丁烯;带有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-戊烯;1-己烯;带有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-己烯;带有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-庚烯;1-癸烯;1-十二碳烯;带有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-辛烯;带有一个或多个甲基、乙基或丙基取代基的1-壬烯;乙基、甲基或二甲基取代的1-癸烯;1-十二碳烯;和苯乙烯。可以理解,以上的共聚单体的列举仅仅是例举,而不是限制于此。

[0030] 优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯和苯乙烯。其它有用的共聚单体包括可少量地包括在三元共聚物组分内的极性乙烯基、共轭和非共轭二烯、乙炔和醛类单体。可用作共聚单体的非共轭二烯优选具有6-15个碳原子的直链烃类二烯或环烯基取代的链烯烃。合适的非共轭二烯包括,例如:(a) 直链无环二烯,如1,4-己二烯和1,6-辛二烯;(b) 支链无环二烯,如5-甲基-1,4-己二烯、3,7-二甲基-1,6-辛二烯和3,7-二甲基-1,7-辛二烯;(c) 单环脂环族二烯,如1,4-环己二烯、1,5-环辛二烯和1,7-环十二碳二烯;(d) 多环脂环族稠合和桥连环二烯,如四氢茚、降冰片二烯、甲基四氢茚、二环戊二烯(DCPD)、双环-(2,2,1)-庚-2,5-二烯;链烯基、亚烷基、环烯基和环亚烷基降冰片烯,如5-亚甲基-2-降冰片烯(NINB)、5-丙烯基-2-降冰片烯、5-异亚丙基-2-降冰片烯、5-(4-环庚烯基)-2-降冰片烯、5-环亚己基-2-降冰片烯和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB);和(e) 环烯基取代的链烯烃,如乙烯基环己烯、烯丙基环己烯、乙烯基环辛烯、4-乙烯基环己烯、烯丙基环癸烯和乙烯基环十二碳烯。在典型地所使用的非共轭二烯中,优选的二烯烃是二环戊二烯、1,4-己二烯、5-亚甲基-2-降冰片烯和5-亚乙基-2-降冰片烯。特别优选的二烯烃是5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)、1,4-己二烯、二环戊二烯(DCPD)、降冰片二烯和5-乙烯基-2-降冰片烯(VNB)。

[0031] 考虑到加工条件如温度和压力与其它因素,如存在或不存在调聚物和类似物,所使用的共聚单体的用量取决于HDPE聚合物的所需密度和所选的具体共聚单体,这对拥有本发明披露内容的本领域普通技术人员来说是显而易见的。

[0032] 在一个实施方案中,HDPE聚合物的密度大于0.940g/cm<sup>3</sup>,优选约0.940g/cm<sup>3</sup>-约0.970g/cm<sup>3</sup>,更优选约0.955g/cm<sup>3</sup>-约0.965g/cm<sup>3</sup>,和最优选约0.960g/cm<sup>3</sup>-约0.965g/cm<sup>3</sup>。此处所指的密度与ASTM D 1505一致。

[0033] 在一个实施方案中,HDPE聚合物可具有0.01-45g/10分钟的熔体指数,这根据ASTM-1238的条件E来测量。可使用任何常规的聚合方法,如溶液、淤浆或气相工艺,和合适的催化剂,如铬催化剂、齐格勒纳塔催化剂或茂金属催化剂生产HDPE聚合物。优选使用齐格勒纳塔催化剂生产在本发明共混物中使用的HDPE。

[0034] 本发明可用的HDPE的合适实例包括以HD、HDA、HMA、HRA、HRP、HDZ或HYA系列或以商品名PAXON获自ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas的HDPE。HDPE的实例包括在气相中生产的HYA800和通过搅拌的淤浆工艺生产的HDZ222。也考虑两种或多种HDPE聚合物的共混物和一种或多种HDPE聚合物与一种或多种非-HDPE聚合物的共混物。

[0035] 第一层的HDPE组分(或如以下更充分描述的,在含三层的实施方案中,“芯层”

中的 HDPE 组分) 的存在量应当为约 1wt% 至 50wt%, 优选约 10wt% 至 50wt%, 更优选约 15wt% 至 45wt%。

[0036] 第一层(或,在一个实施方案中,芯层)应当还包括约 99wt% 至 50wt% 的 LDPE, 优选约 90wt% 至 50wt%, 更优选约 85wt% 至 55wt%, 甚至更优选约 85wt% 至约 65wt% 的 LDPE。在优选的实施方案中,第一层也可包括另一聚烯烃,如 LLDPE(例如三元共混物(tri-blend))。

[0037] 适用于本发明的 LDPE 是密度范围为 0.916–0.940g/cm<sup>3</sup>, 优选 0.924–0.940g/cm<sup>3</sup> 的自由基引发的 LDPE。在一个实施方案中,在第一层或芯层内与 HDPE 共混的 LDPE 的密度范围为 0.916–0.935g/cm<sup>3</sup>, 更优选 0.926–0.935g/cm<sup>3</sup>。在另一实施方案中,在该层内与 HDPE 共混的 LDPE 的密度范围为 0.916–0.927g/cm<sup>3</sup>, 和更优选 0.921–0.926g/cm<sup>3</sup>。其它实施方案包括密度为此处所规定的任何密度下限到所规定的任何密度上限的 LDPE, 例如, 0.921–0.940g/cm<sup>3</sup> 和 0.926–0.940g/cm<sup>3</sup>。优选的特定 LDPE 是 LD170BA 和实验等级的 EX489BA 和 EX514BA, 也获自于 ExxonMobil Chemical Co., Houston, TX。

[0038] 可添加额外的聚烯烃,如 VLDPE, 条件是满足 HDPE 和 LDPE 的前述重量百分比。同样,如以下更详细讨论的, HDPE 和 LDPE 的共混物可包括各种添加剂。然而,在一个实施方案中,优选包括 HDPE 和 LDPE 共混物的薄膜结构的第一层或芯层不含滑爽添加剂或防粘连添加剂。在优选的实施方案中,该层不含茂金属聚乙烯。在另一实施方案中,尤其在要求额外的韧度的情况下,可添加 mPE。该层的组成可进一步包括聚丙烯或不含聚丙烯。本发明实施方案的其它非限制性实例包括以上引证的实施方案的结合,如不含滑爽或防粘连添加剂、不含茂金属聚乙烯且不含聚丙烯的本发明 HDPE/LDPE 的共混物,一个实施方案包括本发明 HDPE/LDPE 的共混物,不含滑爽或防粘连添加剂但含茂金属聚乙烯等。

[0039] 本发明薄膜结构的第二层(在一个实施方案中,所述第二层是绕着上述芯层的表层)包括单个位点催化的聚乙烯,如茂金属聚乙烯(mPE)。在一个优选的实施方案中, mPE 是线性低密度聚乙烯(下文“mLLDPE”)。在另一优选的实施方案中, mPE 是密度为约 0.880–0.915g/cm<sup>3</sup> 的 VLDPE(下文“mVLDPE”)。在共混物中的 HDPE 组分也是茂金属聚乙烯的情况下,本发明的第二种组分必须是 mLLDPE 或前述的 mVLDPE。

[0040] 此处所使用的“茂金属聚乙烯”是指通过茂金属催化剂生产的聚乙烯。此处所使用的术语“茂金属催化剂”定义为含有与第 4、5、或 6 族过渡金属(M)结合的一种或多种取代或未取代的环戊二烯基部分(Cp)的至少一种茂金属催化剂组分。

[0041] 茂金属催化剂前体通常要求用合适的助催化剂或活化剂活化,为的是得到“活性茂金属催化剂”,即具有可配位、插入和聚合烯烃的空位配位点的有机金属络合物。活性催化剂体系通常不仅包括茂金属络合物,而且包括活化剂,如铝氧烷或其衍生物(优选 MAO)、离子化活化剂、路易斯酸或其结合。另外,烷基铝氧烷适合作为催化剂活化剂。催化剂体系优选负载在载体上,载体典型地为无机氧化物或氯化物或树脂材料如聚乙烯。

[0042] 现有技术具有许多生产聚乙烯的茂金属催化剂 / 体系的实例。在实施本发明中可用的茂金属催化剂和催化剂体系的非限制性实例包括 WO96/11961、WO 96/11960、美国专利 Nos. 4808561、5017714、5055438、5064802、5124418、5153157、5324800;更近的实例是美国专利 Nos. 6380122 和 6376410 和 WO 01/98409 及其中引证的参考文献。为了本发明的目的,包括在 mPE 树脂,和更特别地 mLLDPE 树脂定义内的是具有低的多分散性的聚乙烯树脂,

例如,如在前述美国专利 No. 6492010 中所述的,多分散性亦即通过各种描述为单个位点、受限几何结构的催化剂,或茂金属催化剂,本领域本身公知的催化剂所产生的多分散性。优选的具有低的多分散性的 mPE 是密度在此处所列出的 LLDPE 范围之内的 mLLDPE。可由部分结晶的聚乙烯树脂(它是用乙烯,优选乙烯和至少一种  $\alpha$ -烯烃单体制备的聚合物,如共聚物或三元共聚物)制备低的多分散性的 mLLDPE 树脂。该  $\alpha$ -烯烃单体通常具有约 3- 约 12 个碳原子,优选约 4- 约 10 个碳原子,和更优选约 6- 约 8 个碳原子。该  $\alpha$ -烯烃共聚单体含量通常低于约 30wt%,优选低于约 20wt%,和更优选约 1- 约 15wt%。例举的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

[0043] 在一个实施方案中,低多分散性树脂的平均分子量范围为约 20,000- 约 500,000,优选约 50,000- 约 200,000。通过常用技术如尺寸排阻色谱法或凝胶渗透色谱法来确定分子量。

[0044] 在一个实施方案中,低多分散性聚合物的分子量分布,或多分散性 ( $M_w/M_n$ ,“MWD”) 在约 1- 约 4 范围内,优选约 1.5- 约 4,更优选约 2- 约 4,甚至更优选约 2- 约 3。这种产品在本领域本身是公知的,并在美国专利 Nos. 5907942、5907943、5902684、5752362、5814399 和 5749202 中讨论过。

[0045] 在一个实施方案中,如此生产的低多分散性聚合物的晶体含量一般超过至少 10wt%,通常超过至少 15wt%。

[0046] 优选的 mLLDPE 树脂被一个或多个前述实施方案表征,其中包括优选、更优选的实施方案等。作为非限制性实例,本发明优选的 mLLDPE 的特征在于分子量为 20,000-500,000 和多分散性为约 2- 约 4;本发明另一优选的 mLLDPE 的特征在于多分散性为约 1- 约 4 和晶体含量超过至少 10wt%。

[0047] 有用的低多分散性聚合物或 mLLDPE 聚合物尤其获自于 DowChemical Company 和 Exxon Chemical Company,它们是单个位点或受限几何结构催化的聚乙烯的生产商。这些树脂以 ENHANCEDPOLYETHYLENE<sup>TM</sup>、ELITE<sup>TM</sup>、AFFINITY<sup>TM</sup>、EXXACT<sup>TM</sup> 和 EXCEED<sup>TM</sup> 聚乙烯树脂形式商购。

[0048] 同样包括在本发明 mLLDPE 定义内的是通过催化剂生产的双峰树脂,所述催化剂由生产低多分散性聚合物的具有单个位点或受限几何结构的催化剂作为至少一种组分。尤其优选的实例是双峰树脂,该双峰树脂使用单个位点、受限几何结构催化剂或茂金属催化剂生产的树脂作为一种组分且其密度落在前面所述的 LLDPE 的密度范围内。双峰树脂本身是本领域公知的。

[0049] 在更优选的实施方案中,适用于本发明的有用的 mPE 包括以 Exceed 商品名获自 ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX 的茂金属 LLDPE(mLLDPE)。尤其优选 Exceed<sup>TM</sup> 1327CA 聚乙烯和 Exceed<sup>TM</sup> 1018CA 聚乙烯,二者均是具有 C<sub>6</sub> 共聚单体掺入其中且在气相中生产的可商购的 mLLDPE。

[0050] 在一个实施方案中,适合于薄膜结构第二层或表层的共混物应当包括约 100wt% 至 50wt% 的 mPE。优选 mPE 的密度范围为 0.910-0.940g/cm<sup>3</sup>,更优选 0.915-0.940g/cm<sup>3</sup>,仍更优选 0.921-0.934g/cm<sup>3</sup>,仍更优选 0.925-0.929g/cm<sup>3</sup>。

[0051] 用量不大于 50wt% 的任选组分包括 LDPE 和 / 或 HDPE。就密度范围来说,优选的

LDPE 和 HDPE 是本申请其它地方列出的那些。优选的实施方案也优选选自此处所讨论的可商购或已知的 LDPE 或 HDPE。在另一优选实施方案中,适合在第二层中使用的 LDPE 是密度范围为 0.916–0.940g/cm<sup>3</sup>, 优选 0.924–0.940g/cm<sup>3</sup> 的自由基引发的 LDPE。在一个实施方案中,在该层内与 HDPE 共混的 LDPE 的密度范围为 0.916–0.940g/cm<sup>3</sup>, 更优选 0.921–0.935g/cm<sup>3</sup>。在另一实施方案中,在该层内与 HDPE 共混的 LDPE 的密度范围为 0.916–0.927g/cm<sup>3</sup>, 和更优选 0.921–0.926g/cm<sup>3</sup>。另外,优选的 LDPE 的具体实例是以上提及的 LD170BA 和实验等级的 EX489BA 和 EX514BA。考虑两种或多种 LDPE 的共混物。在第二层内使用的 LDPE,若存在的话,可以相同或不同于在第一层内使用的 LDPE。

[0052] 在第二层内特别优选的 HDPE 包括如上所讨论的以 HD、HDA、HMA、HRA、HRP、HDZ 或 HYA 系列或以商品名 PAXON, 尤其 HYA800 和 HDZ222 获自于 ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas 的 HDPE。在该层内也考虑两种或多种 HDPE 聚合物的共混物。

[0053] 在 HDPE 存在于第二层或表层内的情况下,它可相同或不同于第一层内的 HDPE。因此,HDPE 聚合物的密度大于 0.940g/cm<sup>3</sup>。在优选的实施方案中,在该层内的 HDPE 的密度为约 0.940g/cm<sup>3</sup>–约 0.970g/cm<sup>3</sup>, 更优选约 0.955g/cm<sup>3</sup>–约 0.965g/cm<sup>3</sup>, 和最优选约 0.960g/cm<sup>3</sup>–约 0.965g/cm<sup>3</sup>。第二层可包括以下更详细讨论的各种添加剂。然而,优选包括 mPE 和任选地 HDPE 和 / 或 LDPE 的第二层不含滑爽添加剂或防粘连添加剂。

[0054] 另外,在实施方案中,第二层或表层可包括或不包括一种或多种以下物质:额外的聚烯烃如 VLDPE 或聚丙烯、滑爽添加剂或防粘连添加剂和类似物。

[0055] 多层成膜技术是本领域普通技术人员公知的,并且现有技术具有许多实例,参见,例如 WO 01/98409。可使用这些技术的任一种形成本发明的多层膜,但最优选共挤出,并且共挤出在整理收缩膜结构方面提供本发明最大的优点。也包括流延薄膜,尤其在以下更充分描述的至少一个表层包括聚丙烯的情况下。

[0056] 尽管本领域的技术人员可以理解,可基于所需的最终用途调节层厚,但本发明令人惊奇的方面之一在于,本发明层的组成为多层膜提供合适性能供整理收缩用的同时还具有商业上具有吸引力的尺寸足够薄的多层膜。

[0057] 因此,根据本发明的一个实施方案,共挤出如上所述地包括 HDPE 的第一层和包括 mPE 的第二层形成可用作整理收缩膜的多层膜。在优选的整理收缩缠绕结构中,包括茂金属聚乙烯的第二层是外层,包括 HDPE 的第一层与收缩缠绕的物体接触。

[0058] 在一个实施方案中,本发明的薄膜基本上由含 HDPE 的第一层和含 mPE 的第二层组成。在更优选的实施方案中,第一层约 30 微米厚和第二层约 5 微米厚。

[0059] 在另一实施方案中,如上所述地包括 HDPE 的第一层是夹在两表层之间的芯层,其中至少一个表层是如上所述地包括 mPE 的第二层。两表层可以相同或不同,条件是至少一层是如上所述地包括 mPE 的第二层。在该实施方案中,优选两表层都包括 mPE。

[0060] 此处所使用的术语“表层”是指该层为结构的外层。因此,在三层结构中,具有两个表层和夹在表层之间的芯层。该结构表示为 A/B/A, 其中 A 层表示表层, 相当于含 mPE 的第二层, B 层表示芯层, 相当于如上所述的第一层。然而,要意识到两个 A 层不需要相同。

[0061] 在再一实施方案中,该结构包括含 HDPE 而不含茂金属聚乙烯组分的层, 和包括茂金属聚乙烯和 HDPE 共混物的层。任选地,含 HDPE 而不含茂金属聚乙烯组分的层夹在含 mLLDPE 的两表层之间, 其中至少一个表层进一步包括 HDPE。在任何这些“表层和芯层”(或

A/B/A) 实施方案中的表层可以相同或不同。

[0062] 考虑例如在 A/B 之一或二者之间额外的薄膜层, 如作为粘结层。然而, 在优选的实施方案中, 芯层 B 包括 HDPE 和表层 A 包括 mPE (即, 如上所述地分别相当于第一层中的一层和第二层中的两层)。包括 A/B/A 结构的最终薄膜可以对称或可以不对称。

[0063] 在更优选的实施方案中, 本发明的薄膜包括 A/B/A 结构, 其中 A 表层可以相同或不同, 各自独立地包括密度为约 0.910–0.940g/cm<sup>3</sup>, 优选 0.915–0.940g/cm<sup>3</sup> 的 mPE, 并任选地包括密度优选约 0.940 至 0.970g/cm<sup>3</sup>, 更优选 0.955–约 0.965g/cm<sup>3</sup>, 和最优选约 0.960–约 0.965g/cm<sup>3</sup> 的 HDPE, 和 B 芯层包括密度优选为约 0.940 至 0.970g/cm<sup>3</sup>, 更优选 0.955–约 0.965g/cm<sup>3</sup>, 和最优选约 0.960–约 0.965g/cm<sup>3</sup> 的 HDPE, 和密度范围优选为 0.916–0.935g/cm<sup>3</sup>, 更优选 0.921–0.930g/cm<sup>3</sup> 的 LDPE。在表层之一或两层内具有 HDPE 的情况下, 独立地选择各层内的 HDPE 并且其可以相同或不同于其它层和 / 或芯层。

[0064] 在这一优选的 A/B/A 结构中, 更优选芯层 B 包括 60–90wt%, 更优选 70–80wt% 的 LDPE, 和 40–10wt%、更优选 30–20wt% 的 HDPE, 并且表层 A 各自独立地选自 80–100wt%、优选 85–95wt% 的 mPE, 和 20–0wt%、更优选 15–5wt% 的 HDPE。在优选的实施方案中, A/B/A 结构在组成和厚度方面是对称的。在另一优选的实施方案中, A/B/A 结构厚度不超过 50 微米并更优选约 40 微米厚或更低。

[0065] 在另一优选实施方案中, 在含本发明 A/B/A 层的结构中, A 表层各自独立地包括至少一种 mLLDPE 树脂和至少一种 LDPE 树脂, B 芯层包括至少一种 LDPE 树脂和至少一种 HDPE 树脂。可在表层与芯层之间存在一个或多个额外层, 并且结构可以不对称或对称, 使得例如, 一个实施方案包括由 A 层、粘结层、B 层、粘结层、A 层组成的结构, 由 A 层、粘结层、B 层、A 层组成的结构等。优选的实施方案是其中结构基本上由 A 层、B 层、A 层组成, 其总厚度为 2mil(50 微米 ±10 微米), 各层之比分别约为 15 : 70 : 15。在另一优选的实施方案中, A 层包括约 99–约 80wt%, 优选约 98–约 90wt% 的 mLLDPE 和约 1–约 20wt%, 优选约 2–约 10wt% 的 LDPE。在另一优选实施方案中, B 层包括约 90–约 50wt%, 优选约 85–约 55wt%, 更优选约 85–约 75wt% 的 LDPE, 和约 10–约 50wt%, 优选约 15–约 45wt%, 更优选 15–约 25wt% 的 HDPE。其余优选实施方案包括前述实施方案、优选实施方案和更优选实施方案的结合, 以及在此处的合适部分中所述的在该层内各种可用聚乙烯的优选和更优选的密度的结合。前述各层可独立地包括或不包括额外的成分, 如滑爽添加剂或防粘连剂和 / 或额外的聚烯烃如聚丙烯和 / 或 VLDPE。作为在这一段内所述的 A/B/A 结构的特别有利的实施方案, 其中 A 层之一不含聚丙烯和另一 A 层确实含有聚丙烯。在优选的整理收缩缠绕结构中, 具有聚丙烯的层将与整理收缩缠绕的至少一种物体接触。

[0066] 在又一实施方案中, 该实施方案可以是对前述任何实施方案的修改, 第二层或至少一个表层包括 mLLDPE、HDPE 和 LDPE。

[0067] 在再一实施方案中, 结构包括含本发明 mPE 的表层, 含本发明 HDPE 的芯层, 和含聚丙烯的第二表层。

[0068] 在优选的实施方案中, 本发明多层膜结构中的一层或多层可含有某些添加剂, 如热稳定剂, 但在该优选实施方案中, 各层的每一种组成应当特定地排除滑爽添加剂或防粘连添加剂。合适的添加剂包括; 填料如二氧化硅、滑石等; 抗氧化剂(例如受阻酚, 如获自于 Ciba-Geigy 的 IRGANOX<sup>TM</sup>1010 或 IRGANOX<sup>TM</sup> 1076); 亚磷酸盐(例如获自于 Ciba-Geigy 的

IRGAFOS<sup>TM</sup>168) ;防粘剂 (anti-cling additive) 和抗静电剂 ;增粘剂,如聚丁烯、萜烯树脂、脂族和芳族烃树脂、碱金属和甘油、硬脂酸盐和氯化松香 ;UV 稳定剂 ;热稳定剂 ;脱模剂 ;抗静电剂 ;颜料 ;着色剂 ;染料 ;蜡和类似物,

[0069] 可以使用常规设备和方法,如通过干混单一组分,随后在混合器内熔融混合,或通过直接在混合器如班伯里密炼机、Haake 混合器、Brabender 密炼机,或单或双螺杆挤出机,其中包括在聚合工艺的下游或在薄膜挤出之前直接使用的混配挤出机和侧臂挤出机内,一起混合各组分,可形成制造本发明各层组合物所要求的任何共混。

#### [0070] 实施例

[0071] 在下述实施例中,在来自 Winmoller & Hoischer 的可商购挤出机内生产本发明的三层 A/B/A 薄膜和对比膜。共挤出的结构是具有 30 微米厚内芯和两个各自为 5 微米厚的表层的对称结构。机器条件如下 : (a) 模头直径 :250mm ; (b) 模隙 :1.4mm ; (c) 吹塑比 :3.0 ; (d) 芯层挤出机的模头接套温度 :200°C ; (e) 表层挤出机的模头接套温度设定 :190°C ; (f) 模头温度 :200°C 。

[0072] 表 1 列出了在表 2 的实施例中使用的各种产品。

[0073] 表 1

[0074]

产品	密度	MI <sup>3</sup>	注释
<sup>1</sup> HYA800	0.961	0.7	HDPE 气相
<sup>1</sup> HDZ222	0.964	2.4	双峰 HDPE
<sup>1</sup> LL1201XV	0.9255	0.7	齐格勒纳塔 LLDPE C <sub>4</sub> 气相
<sup>1</sup> Exceed 1327CA	0.927	1.3	茂金属 LLDPE C <sub>6</sub> 气相
<sup>1</sup> Exceed 1018CA	0.918	1.0	茂金属 LLDPE C <sub>6</sub> 气相
<sup>2</sup> EX489BA	0.9285	0.55	LDPE 高压
<sup>2</sup> EX514BA	0.9285	0.35	LDPE 高压

[0075] <sup>1</sup> 商购于 ExxonMobil

[0076] <sup>2</sup> 开发的变体,改进的产品与商购获得的 LD170BA 对比

[0077] <sup>3</sup>ASTM D-1238, 条件 E(2.16kg 负载, 190°C )

[0078] 使用表 2 中给出的组成形成厚度为 40 微米的薄膜。实施例 2-3、5-6、8-9 是本发明表层包括 mPE 和 HDPE, 和芯层包括 HDPE 的实施例。实施例 11-12、14-15 和 17-20 是本发明表层包括 mPE 但没有 HDPE, 和芯层包括 HDPE 的实施例。其它实施例用于对比目的。表 3 显示出所进行的各种试验的结果。

[0079] 雾度是根据 ASTM D1003 测量的总雾度 ; 光泽 60° 角和光泽 20° 角均根据 ASTM

D2457 测量 ; 透明度根据 ASTM D1746 测量 ; 埃尔曼多夫撕裂值均根据 ASTM D1922 测量 ; 热受力值均根据 ASTM D2838-95 来测量, 设定温度 190 °C ; 相对 1% 正割模量和 10% 补偿屈服均根据 ASTM D882 来测量。基于 ASTM D2838-95 程序 A, 使用由 Prodemat S. A. 供应的 Retramat 测试仪测量热受力。

表 2

[0080]

实施例	厚度	表层组成				中心层组成				芯层挤出机的熔体压力(Mpa)	芯层挤出机的发动机功率(最大功率的%)
		比例	产品	比例	产品	比例	产品	比例	产品		
1	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	80%	EX489BA	20%	LL1201XV	327	32%
2	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	80%	EX489BA	20%	HYA800	291	31%
3	40 μm	95%	1327CA	5%	HDZZ222	80%	EX489BA	20%	HDZZ222	273	33%
4	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	70%	EX489BA	30%	LL1201XV	350	33%
5	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	70%	EX489BA	30%	HYA800	292	30%
6	40 μm	95%	1327CA	5%	HDZZ222	70%	EX489BA	30%	HDZZ222	271	29%
7	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	60%	EX489BA	40%	LL1201XV	367	35%
8	40 μm	95%	1327CA	5%	HYA800	60%	EX489BA	40%	HYA800	306	31%
9	40 μm	95%	1327CA	5%	HDZZ222	60%	EX489BA	40%	HDZZ222	271	29%
10	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	80%	EX489BA	20%	LL1201XV	332	32%
11	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	80%	EX489BA	20%	HYA800	291	30%
12	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	80%	EX489BA	20%	HDZZ222	276	29%
13	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	70%	EX489BA	30%	LL1201XV	353	34%
14	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	70%	EX489BA	30%	HYA800	298	30%
15	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	70%	EX489BA	30%	HDZZ222	275	30%
16	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	60%	EX489BA	40%	LL1201XV	367	35%
17	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	60%	EX489BA	40%	HYA800	304	32%
18	40 μm	85%	1327CA	15%	EX489BA	60%	EX489BA	40%	HDZZ222	272	30%
19	40 μm	85%	1327CA	15%	EX514BA	70%	EX514BA	30%	HDZZ222	294	32%
20	40 μm	85%	1018CA	15%	EX489BA	70%	EX489BA	30%	HDZZ222	281	30%
22	40 μm	85%	LL1201XV	15%	EX489BA	70%	EX489BA	30%	LL1201XV	341	32%

表 3

[0081]

试验	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	22
宽度	9.6	5.6	5	9.6	6.2	6	10.9	7.5	6.8	4	4.4	4.4	4.5	4.9	5.1	4.8	5.9	5.8	5.20.	4.90.	5.20.
光泽 60%	10	13	13.6	9.5	12.9	13.5	9.8	12.3	13.2	13.4	13.5	13.6	13.3	13.5	13.1	12.9	13.4	12.560.	13.540.	12.250.	
光泽 20%	5.4	11.5	13.5	5.9	10.5	12.8	6.5	10.4	12.5	12.6	11.4	13.2	12.6	12.7	13	11.7	10.3	12.8	10.70.	13.30.	10.30.
1%正割模量 MD MPa	339	449	429	340	493	492	338	547	564	334	380	409	329	444	471	327	488	539	426.0	451.0.	322.0.
1%正割模量 TD MPa	367	512	516	362	544	555	376	633	672	391	459	505	382	505	571	385	583	674	543.0.	517.0.	371.0.
透明度%	80	77	93	76	74	81	80	74	87	89	82	81	74	78	92	85	67	89	83.0	85.0.	83.0.
埃尔曼多夫撕裂值 MD gr/ $\mu\text{m}$	5.9	14.2	9.3	4.3	10.2	9.1	2.3	4.7	0.9	5.5	7.1	13.4	4.6	11	10.6	9.8	3.6	2.3	15.440.	3.960.	5.560.
埃尔曼多夫撕裂值 TD gr/ $\mu\text{m}$	6	7.3	7.9	8.3	9.1	9.9	10	12	12.5	6.6	1.4	8	7.7	10	9.5	5.6	11.9	11.9	7.910.	12.790.	7.520.
热受力 MD N/15mm	1.07	1.26	1.31	1.04	1.4	1.55	0.98	1.74	1.76	1.01	1.3	1.42	0.99	1.49	1.54	1	1.57	1.69	1.673.	1.498.	1.0.
10%补强屈服 MD MPa	14.8	17.4	16.8	15.0	18.2	18.2	15.0	19.1	19.1	14.7	16.2	16.2	14.4	17.0	17.2	14.3	18.0	18.4	16.7	16.5	14.1
10%补强屈服 TD MPa	14.4	17.4	16.9	14.6	17.7	18.7	14.6	18.9	20.0	14.6	16.1	16.7	14.7	16.9	17.8	14.5	18.6	18.9	17.3	16.4	14.2

[0082] 根据实施例，可看出本发明的多种优点。例如，当 HDPE 等级用于芯层时，与 LLDPE 等级（实施例 2-3、5-6、8-9、11-12、14-15、17-20 相对于 1、4、7、10、13、16、22）相比，芯层挤

出机的熔体压力下降。

[0083] 在表层含茂金属聚乙烯和 LDPE 和芯层含 HDPE (实施例 11-12、14-15、17-21) 的情况下, 1% 正割模量的轴向 (MD) 和横向 (TD) 值显著高于芯层不含 HDPE 的情况 (实施例 10、13、16、22)。在其它参数中, 1% 正割模量为使用这些薄膜可能的膜厚降低提供量度。1% 正割模量越高, 提供相同优势所要求的厚度 (膜厚) 越低。由 10% 补偿屈服所测量的屈服强度的增加也是优点, 提供了膜厚降低的可能性。具有相同劲度和强度 (并进而较低成本) 的较薄材料是非常需求的。

[0084] 同样, 相对于芯层不含 HDPE 的实施例 (实施例 1、4 和 7), 将含 HDPE 的芯层夹在中间的由茂金属聚乙烯和 HDPE 共混物组成的表层 (实施例 2-3、5-6 和 8-9) 具有优异的 1% 正割模量。

[0085] 此外, 根据光学性能的检测而显而易见的是, 与在芯层和 / 或表层内存在 HDPE 相伴随的强度增加和 / 或膜厚降低没有显著地由透明度或光泽值的损失来补偿。实际上, 尤其明显的是, 例如相对于在表层具有 HDPE, 但在芯层不含 HDPE 的实施例而言, 本发明在芯层和表层均具有 HDPE 的实施例的 20° 和 60° 下的光泽度与之非常相似。20° 和 60° 之间小的光泽差对于展示目的是重要的, 即观察角度不重要。在表 3 中, 例如可看出, 20° 和 60° 之间的光泽值之差约 0.1%, 这是可忽略不计的。典型地观察到本发明实施例的差值为 2%。

[0086] 此外, 本发明的实施例统一地显示出优异的埃尔曼多夫撕裂值 (较高值是较高的抗撕裂的量度) 和较高的热受力 (当收缩缠绕整理的物体时, 保持力的量度)。

[0087] 实施例 23

[0088] 在商业 Maachi™ 共挤出线上生产具有 2mil 厚度的 A/B/A 结构且厚度比分别为 15 : 70 : 15 的薄膜。A 层由约 95wt% 的 Exceed 1327CA 和约 5wt% 的 LD514 组成。B 层由约 80wt% 的 LD514BA 和约 20wt% 的 HDZ222 组成。

[0089] 实施例 24

[0090] 以相同方式生产与实施例 23 相同的薄膜, 所不同的是用 HDZ222 替代 LD514。

[0091] 实施例 23 和 24 的比较说明了, mLLDPE 和 LDPE 的结合作为表层在这一特定情况下导致 COF 下降约 15%, 光泽适度增加和雾度从实施例 24 的 10.4 下降到实施例 23 的 5.9。

[0092] 以上参考许多实施方案和具体实施例描述了本发明。鉴于以上的详细说明, 本领域的技术人员从中得到许多对方案进行改变的暗示。所有这些明显的改变包括在所附权利要求所打算的全部范围内。

[0093] 优选实施方案是多层膜结构, 它具有至少一个含 HDPE 的第一层和不同于所述第一层的至少一个第二层, 所述第二层包括茂金属聚乙烯; 本领域的普通技术人员在拥有本发明披露内容且不需过多实验的情况下将意识到, 视需要可结合下述更优选的实施方案: 其中所述茂金属聚乙烯是 mLLDPE; 其中所述第一层进一步包括基于第一层组合物的重量至少 50wt% 的 LDPE; 其中所述第二层进一步包括用量为 0.1wt% 至 50wt% 的至少一种选自 HDPE、LDPE 及其混合物的额外聚烯烃; 其中所述包括 HDPE 的第一层是芯层, 包括茂金属聚乙烯的所述第二层是表层, 并进一步包括第二表层; 其中所述包括 HDPE 的第一层是芯层, 包括茂金属聚乙烯的所述第二层是表层, 并进一步包括第二表层, 所述第二表层包括可与第一表层相同或不同的茂金属聚乙烯; 其中包括 HDPE 的所述第一层是芯层, 包括

茂金属聚乙烯的所述第二层是表层，并进一步包括第二表层，所述第二表层包括 mLLDPE；其中包括 HDPE 的所述第一层是芯层，包括茂金属聚乙烯的所述第二层是表层，并进一步包括第二表层，所述第二表层包括 mLLDPE 和进一步包括用量为 0.1wt% 至 50wt% 的至少一种选自 HDPE、LDPE 及其混合物的额外聚烯烃；其中所述第二表层包括 mLLDPE 和进一步包括用量为 0.1wt% 至 50wt% 选自 HDPE、LDPE 及其混合物的聚烯烃；其中没有任一层含有滑爽添加剂或防粘连添加剂；其中任何三层或多层结构的总厚度为 70 微米或更低、60 微米或更低、50 微米或更低、优选 40 微米或更低，或甚至更优选其中包括 HDPE 的所述第一层的厚度为约 40 微米或更低，优选 30 微米或更低，和所述每个表层的厚度为约 10 微米或更低，优选 5 微米或更低；和优选在此处所述的 A/B/A 结构中各层之比的范围分别为 (15±5) : (70±10) : (15±5)，其中该结构就一种或多种组成、尺寸、额外层等方面来说是对称或不对称的，例如其中表层的组成可相同或不同，其中如不在 A/B 界面之间、或在 A/B 界面之一或二者之间存在额外层，如粘结层，其中 A/B/A 层之比为 15 : 70 : 15, 20/70/10 等。

[0094] 另一优选实施方案是含 A/B/A 结构的薄膜，其中 A 层是表层，表层可相同或不同，并且各自独立地选自包含密度为约 0.910–0.940g/cm<sup>3</sup>，优选 0.915–0.940g/cm<sup>3</sup> 的 mPE、任选地 HDPE，和 / 或任选地 LDPE 的共混物，其中 HDPE 若存在的话，优选密度为约 0.940–0.970g/cm<sup>3</sup>，更优选 0.955–约 0.965g/cm<sup>3</sup>，和最优选约 0.960–约 0.965g/cm<sup>3</sup>，其中 LDPE 若存在的话，优选密度为约 0.924–约 0.940g/cm<sup>3</sup>，或约 0.916–约 0.935g/cm<sup>3</sup>，或约 0.926–约 0.935g/cm<sup>3</sup>，或约 0.916–约 0.927g/cm<sup>3</sup>，或约 0.921–约 0.926g/cm<sup>3</sup>，或约 0.925–约 0.930g/cm<sup>3</sup>，0.916–0.940g/cm<sup>3</sup>，或约 0.924–0.935g/cm<sup>3</sup>，和其它包括密度为此处所规定的任何密度下限到所规定的任何密度上限的 LDPE 的实施方案，例如 0.921–0.940g/cm<sup>3</sup>, 0.926–0.940g/cm<sup>3</sup>，或 0.925–0.935g/cm<sup>3</sup>；和 B 是芯层，它包括含密度优选为约 0.940–0.970g/cm<sup>3</sup>、更优选 0.955–约 0.965g/cm<sup>3</sup>、和最优选约 0.960–约 0.965g/cm<sup>3</sup> 的 HDPE 和密度范围优选为 0.916–0.935g/cm<sup>3</sup>、更优选 0.925–0.930g/cm<sup>3</sup>、并包括前面所列的一个或多个表层的密度范围内的 LDPE 的共混物；这种 A/B/A 结构同样更优选的实施方案是，其中芯层 B 包括 60–90wt%，更优选 70–80wt% 的 LDPE 和 40–10wt%，更优选 30–20wt% 的 HDPE，表层 A 各自独立地选自 80–100wt%，优选 85–95wt% 的 mPE，和 20–0wt%，更优选 15–5wt% 的 HDPE、LDPE 或其混合物；和任何上述实施方案更优选的实施方案是，其中所述层 A 和层 B，当形成总厚度小于 60 微米或小于 50 微米的共挤出结构 A/B/A 时，其 1% 正割模量 MD 为至少 335mPa，优选 400mPa，更优选 500mPa，和 1% 正割模量 TD 为至少 335mPa，优选 400mPa，更优选 500mPa，和仍更优选 600mPa，正割模量值根据 ASTM D882 测量；和同样在任何上述实施方案中的是，其中层 A 和层 B，当形成总厚度小于 50 微米的共挤出结构 A/B/A 时，20° 和 60° 之间的光泽差为 2% 或更低，光泽度根据 ASTM D2457 测量。

[0095] 任何上述的其它优选实施方案将包括具有在以上实验部分内所述的一种或多种性能参数的薄膜，并也将包括具有额外层的薄膜，如 A/B/C/D/E，其中表层 A 和 E 可以相同或不同，其相当于在以上的 A/B/A 结构中表层 A 所列出的组成，或其中 A 相当于表层 A, E 相当于含聚丙烯的层，组成 C 相当于在以上的 A/B/A 结构中的芯层 B 所列出的组成，B 与 D 可以相同或不同，在不打算对其限制的情况下，其相当于可选自粘结层、再加工材料层中的层，在优选的实施方案中，额外层具有相当于前面所述的 A/B/A 结构中层 B 的组成。

[0096] 在一个实施方案中,含此处所述的 A/B/A 层的结构在该结构中不含氧气隔离层。然而,根据本发明,含 A/B/A 层的整理收缩特别有益的用途之一是,包裹具有最初(primary)的氧气隔离层的物体,例如易腐烂的物体如肉。在以上引证的 WO 95/00333 中讨论了典型的最初氧气隔离层,如偏氯乙烯共聚物,也可包括乙烯乙烯醇共聚物(EVOH 共聚物)。

[0097] 根据前述任何实施方案(包括优选实施方案,更优选的实施方案等),其它优选实施方案是共挤出膜、热收缩膜、流延膜、吹塑膜和整理收缩缠绕的结构。

[0098] 此处所使用的商品名用符号™或符号®表示,这表明该名称可受到某些商标权保护,例如它们可以是在各种权限内的注册商标。此处所引证的所有专利和专利申请、实验程序(如 ASTM 方法等)和其它文献通过参考全部引入,其程度为这种披露内容不与本发明和允许这种引入的所有权限相矛盾。