



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104487350 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 17

(21) 申请号 201380032332. 1

(22) 申请日 2013. 04. 17

(30) 优先权数据

12164652. 5 2012. 04. 18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 12. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/058020 2013. 04. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/156532 EN 2013. 10. 24

(73) 专利权人 博瑞立斯有限公司

地址 奥地利维也纳

(72) 发明人 彼得·尼德聚斯

明娜·阿尔尼奥-温特霍夫

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 余刚 张英

(51) Int. Cl.

B65B 21/24(2006. 01)

B65B 11/58(2006. 01)

B65B 53/02(2006. 01)

B65D 71/10(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102173314 A, 2011. 09. 07,

CN 101356094 A, 2009. 01. 28,

CN 102198868 A, 2011. 09. 28,

EP 0442111 A2, 1991. 08. 21,

US 2007/0215506 A1, 2007. 09. 20,

EP 1268280 B1, 2004. 05. 26,

审查员 李林

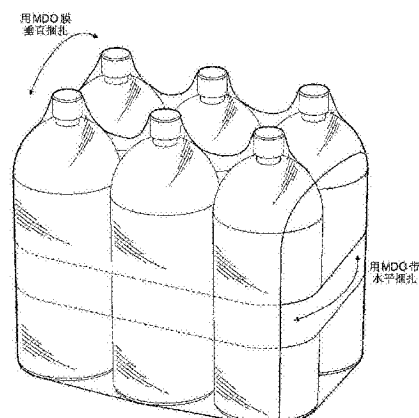
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

整理收缩膜

(57) 摘要

用于整理收缩包绕包含多个单独的容器, 优选地, 多个基本上相同的容器的物体的方法, 包括:(i) 获得结合带, 其是在加工方向(MD)上单轴取向的膜, 以及在所述物体周围包绕所述带;(ii) 密封现在包绕的结合带的端部(即, 以形成环);(iii) 获得包含多峰线性低密度聚乙烯(LLDPE)的整理收缩膜, 所述膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向(MD)上单轴取向的拉伸膜;(iv) 在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜;(v) 加热所述包绕的步骤(iv)的物体, 使得所述带在其加工方向上收缩, 并且整理收缩膜在其加工方向上收缩。



1. 一种用于整理收缩包绕包含多个单独的容器的物体的方法, 包括:

(i) 获得结合带, 其是在加工方向上单轴取向的膜, 以及在所述物体周围包绕所述结合带;

(ii) 密封所述结合带的端部以形成环;

(iii) 获得包含多峰线性低密度聚乙烯的整理收缩膜, 所述整理收缩膜是以至少1:3的拉伸比在所述加工方向上单轴取向的拉伸膜;

(iv) 在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜从而形成包绕物体;

(v) 加热步骤(iv)的所述包绕物体, 使得所述结合带在其加工方向上收缩, 并且所述整理收缩膜在其加工方向上收缩。

2. 一种用于整理收缩包绕包含多个单独的容器的物体的方法, 包括:

(i) 获得结合带, 其是在加工方向上单轴取向的膜, 以及在所述物体周围包绕所述结合带;

(ii) 密封所述结合带的端部以形成环;

(iii) 获得包含多峰线性低密度聚乙烯的整理收缩膜, 所述整理收缩膜是以至少1:3的拉伸比在所述加工方向上单轴取向的拉伸膜;

(iv) 以这样的方式, 即当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时, 方向代表所述整理收缩膜的横向, 在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜从而形成包绕物体;

(v) 加热步骤(iv)的所述包绕物体, 使得所述结合带在其加工方向上收缩, 并且所述整理收缩膜在其加工方向上收缩。

3. 一种用于整理收缩包绕包含多个单独的容器的物体的方法, 包括:

(i) 获得结合带, 其是在加工方向上单轴取向的膜, 以及在所述物体周围包绕所述结合带;

(ii) 密封所述结合带的端部以形成环;

(iii) 获得包含多峰线性低密度聚乙烯的整理收缩膜, 所述整理收缩膜是以至少1:3的拉伸比在所述加工方向上单轴取向的拉伸膜;

(iv) 以这样的方式, 即当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时, 方向代表所述整理收缩膜的横向, 方向垂直于所述整理收缩膜的所述收缩, 在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜从而形成包绕物体;

(v) 加热步骤(iv)的所述包绕物体, 使得所述结合带在其加工方向上收缩, 并且所述整理收缩膜在其加工方向上收缩。

4. 一种用于整理收缩包绕包含多个单独的容器的物体的方法, 包括:

(i) 获得包含多峰线性低密度聚乙烯的整理收缩膜, 所述整理收缩膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向上单轴取向的拉伸膜;

(ii) 由所述整理收缩膜切割结合带, 从而形成结合带和剩余的整理收缩膜;

(iii) 在所述物体周围包绕所述结合带并且密封所述结合带的端部以形成环;

(iv) 在使得当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时, 方向代表所述整理收缩膜的横向的方向上, 在所述物体周围包绕至少部分所述剩余的整理收缩膜, 从而形成包绕物体;

(v)加热步骤(iv)的所述包绕物体,使得所述结合带在其加工方向上收缩,并且所述整理收缩膜在其加工方向上收缩。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述整理收缩膜具有15微米至40微米的厚度。

6.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,将包绕在所述整理收缩膜中的所述物体加热至170℃或更低的温度。

7.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,由较低分子量的均聚物和较高分子量的共聚物形成所述多峰聚乙烯。

8.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述整理收缩膜是单层膜。

9.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述整理收缩膜不含高密度聚乙烯和低密度聚乙烯。

10.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述整理收缩膜包括单峰线性低密度聚乙烯。

11.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述整理收缩膜包括具有至少三层ABC的多层膜。

12.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,层A包括单峰线性低密度聚乙烯和多峰线性低密度聚乙烯。

13.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,层B包括多峰线性低密度聚乙烯。

14.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,在所述物体侧面周围包绕所述结合带。

15.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其中,所述物体包含多个相同的容器。

16.一种通过根据权利要求1-15中任一项所述的方法包绕的物体。

整理收缩膜

技术领域

[0001] 本发明涉及整理收缩(collation shrink)方法,尤其是使用已经在加工方向(machine direction,机器方向)上单轴拉伸的多峰线性低密度聚乙烯膜的整理收缩方法。特别地,所述方法包括使用如以上的单轴取向的膜和由单轴取向的膜形成的结合带以整理收缩包绕物体。本发明还提供了使用本发明的方法收缩包绕的物体。

背景技术

[0002] 整理收缩膜是包绕在待包装和收缩的物体周围以将物体中的单元保持在一起的膜。这些膜的最常见的用途在于包装多个容器,如可以容纳食物、饮料等的瓶和罐。整理收缩膜包绕在许多容器周围,可能是6包装饮料或24包装食品罐,保持在硬纸板基底并且围绕容器收缩。技术人员熟悉该迅速扩大的膜领域。

[0003] 包绕方法通常包括收缩炉或收缩隧道(shrink tunnel,收缩通道),其中,短暂加热膜和被膜覆盖的物体以引起整理收缩包绕发生。然后,塑料膜在多个容器周围塌缩并且将单元保持在适当的位置。

[0004] 显然,用作整理收缩膜的膜需要具有某些特性以使得它们商业上令人感兴趣。需要用于该市场部分中膜应用的一些主要特性是良好的收缩。在收缩之后,膜必须具有优异的强度,通常称为负载保持耐受性(load retention resistance)。该特性要求膜是刚度的。

[0005] 膜必须抵抗穿刺并且不得是粘性的。消费者不希望包装产品粘到膜上。在包绕过程中切割整理收缩膜,因此能够被切割的能力是重要的。

[0006] 密封性能也是重要的。在包绕过程中,将膜的两侧通过正被包绕的物体周围,并且通常在正被包绕的产品下面接触。必须密封这两个膜边缘,并且需要高密封强度。通过抓握包装膜的提手,经常简单地搬运整个包装集合体(ensemble)。如果密封强度弱,在该操作过程中膜可能破裂。理想地,密封强度必须足够强以承受包装物体的重量。例如,在物体是24包装的铁罐时,重量可以是显著的。

[0007] 最后,包装的商品的品牌拥有者理想地想要他的产品通过包装清晰可见。光学性质如低雾度和导致耀眼的印刷外观的高光泽是重要的。

[0008] 由于其良好的收缩性能,尤其是在横向(TD)上,使得低密度聚乙烯(LDPE)目前在整理膜市场部分中占主要地位。然而,已知的是,当与其他线性低密度聚乙烯和高密度聚乙烯组分共混时,多峰LLDPE表现出比LDPE显著的益处。该混合物提供了针对整理收缩膜的所有关键收缩参数的最高性能。

[0009] 因此,目前的整理收缩膜溶液是由LDPE和LLDPE和/或HDPE制备的聚乙烯吹塑膜。对于产生高收缩率来说LDPE是必要的,并且LLDPE/HDPE组分产生刚度、韧度和捆扎力(bundling force)(也称为冷收缩力)的组合。

[0010] 该迅速扩展市场中的主要考虑因素是成本。膜向下计量(down-gauging),即,由于较薄的膜是指每包装单位更少的膜,使得使用较薄的膜提供节省成本的明显方法。然而,仅

当维持如以上所讨论的膜的其他性能时,可以使用向下计量膜。尤其需要维持机械性能。

[0011] 本发明目标旨在可以提供这些核心特性但优选向下计量的新的整理收缩膜。当今,存在用于以约38–45 μm 的厚度使用的整理收缩应用的聚乙烯类吹塑膜。本发明者寻找具有小于38微米的厚度(在收缩之前)的膜。理想地,本发明者试图向下计量膜至约28 μm 至32 μm 。

[0012] 对于向下计量的膜的一个可能的途径可以是添加高密度聚乙烯(HDPE)。HDPE的高刚度给予收缩膜必要的捆扎力,但是其使得在收缩隧道中有必要使用较高的温度以完成收缩。此外,膜的机械强度较差,并且膜在压力下破裂(例如,当举起或移动捆包(bundle)时)。该解决方案因而不受青睐。

[0013] 令人惊讶地,发明者已经发现使用单轴取向多峰LLDPE膜给本文中的问题提供了可能的解决方案。当使用多峰类LLDPE的单轴拉伸膜时,可以获得提供高机械强度和高捆扎力,并且同时与无取向吹塑膜相比,在显著较低的温度下提供非常高的收缩率/收缩力的薄膜。

[0014] 完成收缩所需的温度比通常用于整理膜收缩隧道中的温度低得多,是本发明的关键特征。较低的温度意味着较低的成本,并且包装的产品没有暴露于高温。这将产品劣化的风险降到了最低。

[0015] 然而,在整理收缩过程中,单轴(加工方向)取向的膜的使用以及低温的使用受这些膜的横向收缩的限制。如果存在不充分的横向收缩,那么膜的捆扎力在横向上可能过低。因此,在运输过程中使用这种膜包装的商品可能会变得松散(work their way loose)。

[0016] 因此,本发明者提出使用也是加工方向单轴取向的膜的结合带或结合条,理想地,与整理收缩膜的组成相同。以这样一种方式,即当将结合带进行加热时,结合带在物体周围在其加工方向上收缩,可以在正在包绕的物体周围通过该带。将所述带取向,使得其收缩提供主整理收缩膜的横向上的捆扎力。所需的带可以简单地由主整理收缩膜切割。所述带还可以形成用于携带商品的手柄。

[0017] 将理解的是,在任何整理收缩包绕过程中,正在包绕的物体的两端仍然保持开放。这提供了整理收缩包绕的物体中的弱点的潜在来源。使用结合带的进一步的益处在于,该带将至少部分地覆盖开放端,从而给包括和可能地一种手柄提供额外的强度。

[0018] 以这种方式,可以使用在比传统整理收缩膜更低的温度下潜在地向下计量的加工方向取向(MDO)的膜和高捆扎力收缩包绕物体。在成本方面以及由于包装的材料没有经历如此高的温度的事实,这是有利的。

发明内容

[0019] 从一个方面来看,发明提供了用于整理收缩包绕包括多个单独的容器,优选地,多个基本上相同的容器的物体的方法,包括:

[0020] (i)获得结合带,其是在加工方向(MD)上单轴取向的膜,以及在所述物体周围包绕所述带;

[0021] (ii)密封现在包绕的结合带的端部(即,以形成环);

[0022] (iii)获得包含多峰线性低密度聚乙烯(LLDPE)的整理收缩膜,所述膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向(MD)上单轴取向的拉伸膜;

[0023] (iv)在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜;

[0024] (v)加热所述包绕的步骤(iv)的物体,使得所述带在其加工方向上收缩,并且整理收缩膜在其加工方向上收缩。

[0025] 在另一方面,发明提供了用于整理收缩包绕包括多个单独的容器,优选地,多个基本上相同的容器的物体的方法,包括:

[0026] (i)获得结合带,其是在加工方向(MD)上单轴取向的膜,以及在所述物体周围包绕所述带;

[0027] (ii)密封现在包绕的结合带的端部(即,以形成环);

[0028] (iii)获得包含多峰线性低密度聚乙烯(LLDPE)的整理收缩膜,所述膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向(MD)上单轴取向的拉伸膜;

[0029] (iv)以这样一种方式,即当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时,方向基本上代表整理收缩膜的横向,在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述整理收缩膜;

[0030] (v)加热所述包绕的步骤(iv)的物体,使得所述带在其加工方向上收缩,并且整理收缩膜在其加工方向上收缩。因此,所述方向优选是正交的。

[0031] 从另一个方面来看,发明提供了用于整理收缩包绕包括多个单独的容器,优选地,多个基本上相同的容器的物体的方法,包括:

[0032] (i)获得结合带,其是在加工方向(MD)上单轴取向的膜,以及在所述物体周围包绕所述带;

[0033] (ii)密封现在包绕的结合带的端部(即,以形成环);

[0034] (iii)获得包含多峰线性低密度聚乙烯(LLDPE)的整理收缩膜,所述膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向(MD)上单轴取向的拉伸膜;

[0035] (iv)以这样一种方式,即当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时,方向基本上代表整理收缩膜的横向,方向垂直于整理收缩膜的收缩,在步骤(ii)的所述物体周围包绕所述膜;

[0036] (v)加热所述包绕的步骤(iv)的物体,使得所述带在其加工方向上收缩,并且整理收缩膜在其加工方向上收缩。

[0037] 将理解的是,整理收缩膜将提供在卷轴(spool)上。因此,本发明的方法可以包括由所述卷轴分散膜并且将膜切割成适当的长度以在所述物体周围包绕的步骤。

[0038] 从另一方面来看,发明提供了包括由如以上定义的方法收缩包绕的多个单独的产品容器的物体。

[0039] 从另一个方面来看,发明提供了用于整理收缩包绕包括多个单独的容器,优选地,多个基本上相同的容器的物体的方法,包括:

[0040] (i)获得包含多峰线性低密度聚乙烯(LLDPE)的整理收缩膜,所述膜是以至少1:3的拉伸比在加工方向(MD)上单轴取向的拉伸膜;

[0041] (ii)由所述整理收缩膜切割结合带;

[0042] (iii)在所述物体周围包绕所述带并且密封现在包绕的结合带的端部(即,以形成环);

[0043] (iv)在使得当在施加热时所述结合带在其加工方向上收缩时,方向基本上代表整理收缩膜的横向的方向上,在所述物体周围包绕至少部分所述剩余的整理收缩膜;

[0044] (v)加热所述包绕的步骤(iv)的物体,使得所述带在其加工方向上收缩,并且整理收缩膜在其加工方向上收缩。

[0045] 定义

[0046] 在本文中,术语LLDPE是指线性低密度聚乙烯。

[0047] 术语当暴露于170℃或更低的温度时,是指膜周围的环境温度,如膜置于其中的烘箱的温度,或膜置于其中的油浴的温度。将理解的是,如果膜存在于烘箱中持续短时间,膜本身可能不会加热至烘箱温度。然而,为了便于测量,当暴露于170℃或更低的温度时,是指烘箱温度等等,而不是实际膜温度。

[0048] 术语“包含多个单独的产品容器的物体”是指被包绕的物体本身由多个优选相同的容器如罐(can)、铁罐(tin)、瓶子、坛子、塑料液体分配器(例如,沐浴露(shower gel)、洗发水、和香皂容器)等形成。组成物体的这种容器的数目可以变化,例如,从4至64个容器。技术人员将熟悉可以包绕的物体如6包装饮料、24包装食品罐等。

[0049] 在此,产品不是由大量的较小的相同单元如大米、糖或生面团(pasta)形成的产品,而是基于容纳期望产品的一系列容器。

[0050] 通常,多个容器可以在托盘如硬纸板托盘上携带。在那种情况下,托盘形成被包绕的物体的部分。

[0051] 通常,将以规则图案如正方形或矩形设置容器。容器可以具有任何截面如圆形(像瓶和罐)、椭圆形、正方形、矩形或不规则形状。任何容器的最小截面优选是至少2cm。最大截面优选是30cm。通常,将不会在包绕之前堆叠容器。因此,优选地,将存在待包绕的容器的单层。

[0052] 本发明的膜在加工方向上是单轴取向的。它们不会在横向上拉伸。因此,本发明的膜不是双轴取向的。

具体实施方式

[0053] 本发明的整理收缩膜必须至少包含多峰LLDPE。将理解的是,在本发明的任何聚乙烯中,乙烯形成存在的主要单体单元,如存在的至少80wt%的单体残基。

[0054] 如果多峰LLDPE形成存在于作为整体的膜中的最丰富的聚合物,即,其具有最大的重量百分数,其将是优选的。理想地,至少50wt%的整理收缩膜由多峰LLDPE形成。

[0055] 用于本发明中的LLDPE是多峰的。术语“多峰”是指相对于分子量分布是多峰的,并且因此还包括双峰聚合物。

[0056] 通常,包含已经在导致部分的不同(重均)分子量和分子量分布的不同聚合条件下生产的至少两种聚乙烯部分的LLDPE组合物被称为“多峰的”。前缀“多”是指存在于聚合物中的不同聚合物部分的数目。因此,例如,术语多峰聚合物包括所谓的由两个部分组成的“双峰”聚合物。分子量分布曲线的形式,即,作为多峰聚合物,例如LLDPE的分子量的函数的聚合物重量分数的图的外观,将示出两个或更多个最大值,或与单独的部分的曲线相比,至少是明显变宽的。

[0057] 理想地,本发明的多峰聚合物的分子量分布曲线将示出两个区别最大值。

[0058] 例如,如果以连续多步骤方法,利用串联连接反应器并且在各反应器中使用不同的条件生产聚合物,不同反应器中产生的聚合物部分将各自具有它们自己的分子量分布和

重均分子量。当记录这种聚合物的分子量分布曲线时,来自这些部分的单独的曲线会叠加成总的所得聚合物产物的分子量分布曲线,通常产生具有两个或更多个不同最大值的曲线。

[0059] 在任何多峰LLDPE中,根据定义,存在较低的分子量组分(LMW)和较高的分子量组分(HMW)。与较高的分子量组分相比,LMW组分具有较低的分子量。该差别优选至少是5000。优选地,在本发明中使用的多峰LLDPE中,LMW和HMW组分中的至少一种是乙烯的共聚物。进一步优选地,至少HMW组分是乙烯共聚物。进一步优选地,较低的分子量(LMW)组分也可以是乙烯共聚物。可替换地,如果组分之一是均聚物,那么LMW优选地是均聚物。

[0060] 可替换地,多峰LLDPE可以包含其他聚合物组分,例如,按重量计最高达10%的熟知的聚乙烯预聚物(从本领域中熟知的预聚合步骤中可获得)。在这种预聚物的情况下,预聚物组分包含在如以上定义的LMW和HMW组分之一中,优选LMW组分。

[0061] 术语“乙烯共聚物”用在该上下文中以包括包含获得自乙烯的重复单元和至少一种其他 $C_{4-12}\alpha$ -烯烃单体的聚合物。优选的共聚物是二元的并且包括单一的共聚单体,或是三元共聚物并且包括两种或三种共聚单体。在任何共聚HMW组分中,优选地,至少0.25mol%,优选地,至少0.5mol%,例如,至少1mol%,如最高达10mol%的重复单元获得自共聚单体。乙烯优选形成大部分的HMW组分。

[0062] 以下进一步定义了优选的多峰LLDPE组合物。

[0063] 因此,多峰LLDPE组合物可以具有不超过 $940\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度,例如, $905\text{--}940\text{kg}/\text{m}^3$ 。密度优选是 $915\text{kg}/\text{m}^3$ 或更大。理想地,多峰LLDPE优选具有 $915\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $935\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

[0064] 多峰LLDPE的熔体流动速率 MFR_2 优选在 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$,例如 $0.05\text{g}/10\text{min}$ 至 $10\text{g}/10\text{min}$,优选地, $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $6.0\text{g}/10\text{min}$ 的范围内。 MFR_2 高度优选在 $0.10\text{g}/10\text{min}$ 至 $5\text{g}/10\text{min}$ 的范围内。

[0065] 多峰LLDPE的 MFR_{21} 可以在5至500,优选地, $10\text{g}/10\text{min}$ 至 $200\text{g}/10\text{min}$ 的范围内。

[0066] 多峰LLDPE的 M_w 可以在100,000至300,000,优选地,150,000至270,000的范围内。多峰LLDPE的 M_w/M_n 可以在10至30,优选地,10至25的范围内。

[0067] 可以由乙烯以及至少一种 $C_{4-12}\alpha$ -烯烃共聚单体,例如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯形成多峰LLDPE。优选地,多峰LLDPE是二元共聚物,即,聚合物包含乙烯和一种共聚单体,或三元共聚物,即,聚合物包含乙烯和两种或三种共聚单体。优选地,多峰LLDPE包含乙烯己烯共聚物、乙烯辛烯共聚物或乙烯丁烯共聚物。相对于乙烯,存在于多峰LLDPE中的共聚单体的量优选是0.5mol%至12mol%,例如,2mol%至10mol%,尤其是4mol%至8mol%。

[0068] 如以上所述的,多峰LLDPE包含至少一种LMW组分和HMW组分。

[0069] LLDPE的LMW组分优选具有至少 $50\text{g}/10\text{min}$,优选地, $50\text{g}/10\text{min}$ 至 $3000\text{g}/10\text{min}$,更优选地,至少 $100\text{g}/10\text{min}$ 的 MFR_2 。低分子量组分的分子量应当优选范围从20,000至50,000,例如,25,000至40,000。

[0070] 在共聚物的情况下,较低分子量组分的密度范围可以从 $930\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $980\text{kg}/\text{m}^3$,例如, $940\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $970\text{kg}/\text{m}^3$,更优选地, $945\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $955\text{kg}/\text{m}^3$,并且在均聚物的情况下, $940\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $975\text{kg}/\text{m}^3$,特别地, $960\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $972\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0071] 较低分子量组分优选形成按重量计30wt%至70wt%,例如,40wt%至60wt%的多峰LLDPE,较高分子量组分形成按重量计70wt%至30wt%,例如,40wt%至60wt%。

[0072] 与较低分子量组分相比,较高分子量组分具有较低的MFR₂和较低的密度。

[0073] 较高分子量组分优选具有小于1g/10min,优选地,小于0.5g/10min,特别地,小于0.2g/10min的MFR₂,以及小于915kg/m³,例如,小于910kg/m³,优选地,小于905kg/m³的密度。较高分子量组分的Mw范围可以从100,000至1,000,000,优选地,250,000至500,000。

[0074] 制备聚合物

[0075] 多峰LLDPE可以是任何传统的,例如,可商业获得的聚合物组合物。可替换地,可以根据或类似于聚合物化学的文献中描述的传统聚合方法的已知方式生产合适的聚合物组合物。

[0076] 优选地,使用单步聚合,例如浆料聚合或气相聚合,优选地,在浆料罐中,或更优选地,在环式反应器中的浆料聚合,以本领域中熟知的方式制备单峰LLDPE。作为一个实施例,例如,根据以下给出的针对多步骤方法的环式反应器中的低分子量部分的聚合的原理,可以以单步环式聚合方法生产单峰LLDPE,自然地,除了调节过程条件(例如,氢气和共聚单体进料)以提供最终单峰聚合物的性能。

[0077] 可以通过机械共混两种或更多种单独制备的聚合物组分,或优选地,通过聚合物组分制备过程中的多步聚合过程中的原位共混,制备多峰(例如,双峰)聚合物。本领域中熟知机械共混和原位共混。

[0078] 因此,通过多步骤,即,两个或更多个步骤的聚合中的原位共混,或通过在一个步骤聚合中使用包括多位点催化剂或双位点催化剂的两种或更多种不同的聚合催化剂,制备优选的多峰LLDPE。

[0079] 优选地,使用相同的催化剂,例如单位点催化剂或齐格勒-纳塔催化剂,在至少两步骤聚合中生产多峰LLDPE。因此,例如,可以使用两个浆料反应器或两个气相反应器,或它们以任何顺序的任何组合。然而,优选地,在环式反应器中使用浆料聚合,随后在气相反应器中进行气相聚合,制备多峰聚合物,例如LLDPE。

[0080] 环式反应器-气相反应器系统由Borealis作为BORSTAR反应器系统出售。因此,存在的任何多峰聚合物,例如LLDPE,优选以包括第一浆料环式聚合,随后是气相聚合的两步骤方法形成。

[0081] 用于这种方法中的条件是熟知的。对于浆料反应器,反应温度将通常在60℃至110℃(例如,85-110℃)的范围内,反应器压力将通常在5巴至80巴(例如,50-65巴)的范围内,以及停留时间将通常在0.3小时至5小时(例如,0.5小时至2小时)的范围内。使用的稀释剂将通常是具有-70℃至+100℃的范围内的沸点的脂肪族烃。在这种反应器中,根据需要,聚合可以在超临界条件下完成。浆料聚合还可以在反应介质由被聚合的单体形成的本体中进行。

[0082] 对于气相反应器,使用的反应温度将通常在60℃至115℃(例如,70℃至110℃)的范围内,反应器压力将通常在10巴至25巴的范围内,以及停留时间将通常是1小时至8小时。使用的气体将通常是非反应性气体如氮气或低沸点烃如丙烷以及单体(例如,乙烯)。

[0083] 优选地,在连续操作的环式反应器中生产较低分子量聚合物部分,其中,在如以上所述的聚合催化剂和链转移剂如氢气的存在下进行乙烯聚合。稀释剂通常是惰性脂肪族烃,优选地,异丁烷或丙烷。

[0084] 然后,使用相同的催化剂,在气相反应器中形成较高分子量组分。

[0085] 在多步骤聚合中的第二步骤制备较高分子量组分时,不可能直接测量其性能。然而,使用Kim McAuley方程,技术人员能够确定较高分子量组分的密度、MFR₂等。因此,使用K.K.McAuley和J.F.McGregor:工业聚乙烯反应器中聚合物性能的在线推理(On-line Inference of Polymer Properties in an Industrial Polyethylene Reactor),AIChE Journal, June 1991, Vol.37, No.6, 第825-835页,可以发现密度和MFR₂。

[0086] 由McAuley方程37计算密度,其中,最终密度和第一反应器之后的密度是已知的。

[0087] 由McAuley方程25计算MFR₂,其中,计算了最终MFR₂和第一反应器之后的MFR₂。使用这些方程以计算多峰聚合物中的聚合物性能是司空见惯的事。

[0088] 使用任何常规催化剂如铬、单位点催化剂,包括本领域中熟知的金属茂和非金属茂,或本领域中也已知的齐格勒-纳塔催化剂,可以制备多峰LLDPE。优选的选择是任何常规的齐格勒-纳塔催化剂。在本文中,这种LLDPE被称为znLLDPE。

[0089] 在znLLDPE的情况下,使用齐格勒-纳塔催化剂制备聚乙烯聚合物组合物。优选的齐格勒-纳塔催化剂包括过渡金属组分和活化剂。过渡金属组分包括周期系统(IUPAC)的第4族或第5族的金属作为活性金属。此外,它可以包括其他金属或元素,像第2族、第13族和第17族的元素。优选地,过渡金属组分是固体。更优选地,其已经负载在载体材料如无机氧化物载体或卤化镁上。WO 95/35323、WO 01/55230、WO 2004/000933、EP 810235和WO 99/51646等中给出了这种催化剂的实例。

[0090] 在本发明的一个非常优选的实施方式中,使用WO 2004/000933或EP-A-0688794中公开的齐格勒-纳塔催化剂生产聚乙烯组合物。

[0091] 可以使用传统的共催化剂、支撑体/载体、电子供体等。

[0092] 膜

[0093] 本发明的膜可以是多层膜或单层膜。在其最简单的实施方式中,本发明涵盖包含本文中描述的作为主要组分的多峰LLDPE的单层膜的整理收缩膜。单层膜可以简单地基本上由多峰LLDPE组成。任何膜还可以包含本发明的多峰LLDPE的混合物。

[0094] 术语“基本上由...组成”用在该上下文中以表明仅存在的聚烯烃是多峰LLDPE。然而,膜可以包含如以下描述的、可能通过母料加入的标准聚合物添加剂。这些添加剂的量低,通常在3wt%以下。

[0095] 可以通过挤出形成膜所需的聚合物,形成单层膜。还可以通过将相同的材料共挤出在单独的层中生产单层膜。在挤出之后,这些层变得基本上没有差别。将理解的是,本发明的膜可以包含两种或更多种不同的多峰LLDPE的共混物。

[0096] 然而,如果将多峰LLDPE与其他组分共混以形成本发明的膜,将是优选的。理想地,因此,本发明的膜是其中本发明的多峰LLDPE形成主要组分的单层膜,或是包含多峰LLDPE作为主要组分的多层膜。这可以存在于多层膜的一个层中,或存在于多层膜的一个以上的层中。

[0097] 除了多峰LLDPE之外,本发明的膜可以包含LDPE(低密度聚乙烯)或单峰LLDPE,尤其是使用金属茂类型催化制备的物质。膜还可以包含非常低密度的聚乙烯,即,带有具有900kg/m³或更小的密度的C₃₋₁₂α烯烃共聚物的乙烯。优选地,这些聚合物是金属茂生产的。优选的非常低密度的聚乙烯具有850kg/m³至900kg/m³,如860kg/m³至895kg/m³的密度。它们可以具有0.4g/10min至3g/10min的MFR₂。

[0098] 如果本发明的膜不含任何高密度聚乙烯,即,带有具有大于 940kg/m^3 的密度的 C_{3-12} α 烯烃的聚乙烯均聚物或共聚物,将是优选的。

[0099] 如果本发明的膜不含任何乙烯(甲基)丙烯酸酯聚合物,也将是优选的。

[0100] 在一个进一步优选的实施方式中,本发明的膜不含LDPE。可以相信的是,本发明的膜中LDPE的存在可能赋予膜较差的拉伸和较差的机械性能。此外,LDPE不会协助膜的收缩性能。

[0101] 本发明的膜还可以不含以上定义的非常低密度的聚乙烯。

[0102] 因此,如果本发明的膜不含HDPE、LDPE和丙烯酸酯,将是特别优选的。因此,膜优选基本上由多峰LLDPE、可选的单峰LLDPE和可选的非常低密度的聚乙烯组分组成。

[0103] 单峰LLDPE是在GPC曲线中具有单个峰并且因此以单个聚合步骤生产的LLDPE。单峰LLDPE优选地是金属茂生产的,即,使用金属茂催化来合成它们。这对于聚合物产生特性特征如窄的 M_w/M_n ,甚至共聚单体分布(在TREF下可观察到的)等。在本文中,这些聚合物将被称为单峰mLLDPE。

[0104] 如在本文中使用的,单峰LLDPE聚合物是具有 940kg/m^3 或更小的密度的乙烯共聚物。优选的单峰LLDPE可以具有 $905-940\text{kg/m}^3$,更优选地, 910kg/m^3 至 937kg/m^3 ,例如, 935kg/m^3 或以下的密度。在一个优选的实施方式中,甚至 925kg/m^3 或以下的密度也是高度可行的。

[0105] 由乙烯以及至少一种 $\text{C}_{4-12}\alpha$ -烯烃共聚单体,例如1-丁烯、1-己烯或1-辛烯形成单峰LLDPE。优选地,单峰LLDPE是二元共聚物,即,聚合物包含乙烯和一种共聚单体,或三聚物,即,聚合物包含乙烯和两种或三种,优选地,两种共聚单体。优选地,单峰LLDPE包含乙烯己烯共聚物、乙烯辛烯共聚物、乙烯丁烯共聚物、或乙烯与1-丁烯和1-己烯共聚单体的三聚物。存在于单峰LLDPE中的共聚单体的量优选是 $0.5\text{mol}\%$ 至 $12\text{mol}\%$,例如, $2\text{mol}\%$ 至 $10\text{mol}\%$,尤其是 $4\text{mol}\%$ 至 $8\text{mol}\%$ 。

[0106] 单峰LLDPE的 MFR_2 优选是 $0.01\text{g}/10\text{min}$ 或更大,优选地, $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$,例如, $0.2\text{g}/10\text{min}$ 至 $10\text{g}/10\text{min}$,优选地, $0.5\text{g}/10\text{min}$ 至 $6.0\text{g}/10\text{min}$,例如, $0.7\text{g}/10\text{min}$ 至 $4.0\text{g}/10\text{min}$ 。

[0107] 优选地,单峰LLDPE具有 $100,000-250,000$,例如, $110,000-160,000$ 的重均分子量(M_w)。

[0108] 单峰LLDPE聚合物优选具有窄的分子量分布。优选地, M_w/M_n 值是2至8,例如,2.2至4。

[0109] 单峰LLDPE是熟知的商品。

[0110] 因此,本发明尤其涵盖包含多峰LLDPE和单峰LLDPE的整理收缩膜。

[0111] 如果本发明的膜是多层的,将是优选的。优选地,由至少三层,如3层、5层或6层形成多层膜。因此,优选地,膜包含至少层A、B和C。

[0112] 如果本发明的膜中的两个或更多个层包含如在上文中定义的多峰LLDPE,将是优选的。如果至少膜的层(A)和层(B)包含多峰LLDPE,将是特别优选的。

[0113] 优选地,膜的(A)层是外层。优选地,它涉及膜(自身)的密封。优选地,所述层(A)包含至少多峰LLDPE,尤其是多峰齐格勒纳塔LLDPE。理想地,该层是多峰LLDPE与单峰LLDPE,尤其是mLLDP的共混物。这些单位点LLDPE赋予膜优异的密封性能。(A)层还可以是如在本文中描述的多峰LLDPE组分和非常低密度的聚乙烯的共混物。

[0114] 优选地,所述层(B)包含,例如由多峰LLDPE组成。

[0115] 优选地,所述层(C)包含与层(A)相同的结构。因此,本发明的优选的膜是ABA型膜。

[0116] 膜层

[0117] 以下使用的与膜层材料相关的术语“基本上由...组成”是指仅排除其他聚烯烃组分,优选地,其他聚合物的存在。因此,所述术语不会排除添加剂,例如传统的膜添加剂的存在,即,每一层可以独立地包含传统的膜添加剂如抗氧化剂、UV稳定剂、酸清除剂、成核剂、抗结块剂、滑爽剂等,以及聚合物加工助剂(polymer processing agent)(PPA)等。

[0118] 优选地,本发明的膜包含以下的层(A)和(B),尤其是以下的层(A)、(B)和(C)。

[0119] 层(A)

[0120] 因此,在本发明的第一优选的实施方式(i)中,所述层(A)包含多峰LLDPE和单峰LLDPE或非常低密度聚乙烯的混合物。在该实施方式(i)中,层(A)优选地包含40-75wt%的多峰LLDPE,更优选地,40%至70%的多峰LLDPE。实施方式(i)的层(A)优选包含25-60wt%,更优选30-60wt%的单峰LLDPE或非常低密度的聚乙烯。在此,尤其优选的是使用50/50wt%分配的多峰和单峰LLDPE或非常低密度的聚乙烯。优选地,层(A)基本上由这些组分组成。

[0121] 层(B)

[0122] 层(B)优选地包含至少50wt%,优选地,至少60wt%,更优选地,至少70wt%的多峰LLDPE。在一些实施方式中,甚至约80wt%或更多的多峰LLDPE是优选的。优选地,多峰LLDPE是多峰znLLDPE。优选地,所述层(B)由多峰LLDPE聚合物组成。因此,它可以包含两种多峰LLDPE的共混物或单个多峰LLDPE。

[0123] 层(C)

[0124] 所述层(C)可以具有如以上关于层(A)所描述的聚合物组合物。优选地,在ABA型膜结构中,层(A)和(C)是相同的。

[0125] ABC层膜的膜厚度分布(%)优选地是20-40%/20-60%/20-40%的总膜厚度(100%)。

[0126] 在一个进一步优选的实施方式中,本发明的膜优选地以以下顺序包含至少五/六层:

[0127] (i)第一外层(A),

[0128] (ii)第二外层(B),

[0129] (iii)第一内层(C),

[0130] (iv)第二内层(C),

[0131] (v)第三外层(B),以及

[0132] (vi)第四外层(A)。

[0133] 优选地,由两种相同的ABC型膜形成该膜,并且可以认为,中心C层合并成为一个(并且因此是5层结构)。对于ABCCBA膜结构,层厚度可以符合7.5-27.5%/15-35%/5-25%/15-35%/7.5-27.5%,其中,总膜厚度是100%,并且核芯层的量是两层(C)的总和。

[0134] 在ABCCBA结构中,如果(C)层与(A)层不同,将是优选的。特别地,(C)层可以包含如在上文中定义的非常低密度的聚乙烯。

[0135] 每一个A、B或C层可以独立地具有如在上文中定义的组合物。理想地,ABCCBA膜由通过它们的(C)层层压在一起的两种相同的ABC膜形成。

[0136] 膜制备

[0137] 用施加以将挤出的圆筒吹塑在膜中并且在膜内达到期望的取向,即将应力建立在冷却的膜中的压力差,通过环形模具挤出来生产整理收缩膜。热处理导致应力松弛,并且因此收缩。在热处理过程中,当膜处于其最热(通常约120–130℃)时,大多数收缩发生;然而,当膜冷却时其继续收缩。这些分别被称为热收缩力和冷收缩力,并且对于足以起作为用于整理收缩膜的基底材料的功能的聚合物,其应当满足热收缩、冷收缩和后收缩阶段的不同要求(在熔融强度、冷强度和其他机械性能方面)。

[0138] 本发明的整理收缩膜具有特别有利的冷收缩力。较高的冷收缩力提供了优异的夹持性能(holding property,保持性能),即,它们起稳定收缩包绕的产品的作用。此外,相对于传统的收缩膜,收缩的膜具有改善了机械性能,特别是在非常低的温度下。因此,本发明的收缩膜特别适用于包装在运输或储存过程中将暴露于低温的产品。

[0139] 因此,本发明的膜表现出以下有利性能:

[0140] –较高的冷收缩力,通过由其包装的物体的收缩的膜,导致较好的夹持;

[0141] –收缩膜的改善的机械性能,允许要求更高(例如,边缘锐利的)产品被收缩包绕,和/或允许使用较薄的膜(并且因此,允许减少聚合物包绕的量);以及

[0142] –有光泽或透明的光学件。

[0143] 如在本领域中熟知的,对于使用聚合物混合物的膜形成,通常在挤出和吹塑膜之前,紧密混合不同聚合物组分(例如,在层(A)、(B)和可选的(C)中)。特别优选的是,例如,在挤出和膜吹塑之前,使用双螺杆挤出机,优选地,反向旋转挤出机彻底共混组分。

[0144] 本发明的膜是单轴取向的。那意味着在单一方向,加工方向上拉伸。

[0145] 本发明的单轴取向多层膜的制备包括至少以下步骤:形成层状膜结构,以及以至少1:3的拉伸比拉伸获得的多层膜。

[0146] 典型地,提供膜的层的组合物将被吹塑,即在160℃至240℃的范围内的温度下(共)挤出,并且通过吹塑气体(通常是空气)在10℃至50℃的温度下冷却以提供模具直径的1或2至8倍的霜白线高度。吹胀比(blow up ratio)通常应当在1.2至6,优选地,1.5至4的范围内。

[0147] 将获得的膜进行随后的拉伸步骤,其中,膜在加工方向上拉伸。使用本领域技术人员熟知的任何常规的拉伸装置,通过任何常规技术,可以进行拉伸。

[0148] 优选地,对于ABCCBA型膜结构,首先通过共挤出组合物,通过环形模具形成层(B)、(C)和(A),通过吹塑挤出吹塑进管状膜以形成气泡,可以有利地制备所述膜。然后,例如将形成的气泡在咬送辊(nip roll)中塌缩以形成所述膜,其中,层(C)内侧/内侧接触,即,ABC/CBA。可替换地,共挤出的泡沫可以塌缩并且分裂成两个膜。然后,可以在绕线机(winding machine)中单独拉伸两个膜(2xABC膜)。

[0149] 拉伸优选地在70–90℃范围内的温度下,例如约80℃下进行。可以使用任何常规的拉伸率,例如,2%/s至40%/s。

[0150] 仅在加工方向上拉伸膜以是单轴的。仅在一个方向上拉伸的效果是单轴取向该膜。

[0151] 在加工方向上,膜被拉伸为其原长度的至少3倍,优选地,3至10倍。这在此表述为至少1:3的拉伸比,即,“1”代表膜的原长度,并且“3”表示膜已经被拉伸至其原长度的3倍。

以至少1:4,更优选地,1:5和1:8之间,例如,1:5和1:7之间的拉伸比拉伸本发明的优选的膜。拉伸(或牵引)的效果是同样地减小了膜的厚度。因此,至少1:3的拉伸比优选地也是指膜厚度比原厚度小至少三倍。

[0152] 在本领域,例如在EP-A-299750中熟知吹塑挤出和拉伸技术。

[0153] 本发明的膜制备过程步骤是已知的,并且可以以本领域中已知方式在一条膜生产线中进行。这种膜生产线是商业可获得的。

[0154] 在拉伸步骤之前,本发明的膜通常具有400 μm 或更小,优选地,40 μm 至300 μm ,更优选地,50 μm 至250 μm 的起始(或原始)厚度。

[0155] 在拉伸之后,本发明的单轴取向膜的最终厚度通常是50 μm 或更小,优选地,10 μm 至50 μm ,更优选地,15 μm 至40 μm ,又更优选地,20 μm 至38 μm ,例如,25 μm 至38 μm ,特别地,28 μm 至32 μm 。

[0156] 膜性能

[0157] 当如在收缩隧道中进行加热时,如果本发明的膜在加工方向上收缩了40%和85%之间,如50%至80%,如60%至75%,将是优选的。该收缩率代表膜的总的收缩,即,在隧道/烘箱中的加热过程中发生的收缩和在冷却过程中发生的收缩。

[0158] 如果即使当暴露于170 $^{\circ}\text{C}$ 或更低的热时,本发明的膜也在加工方向上收缩了至少50%,将是优选的。如果在80 $^{\circ}\text{C}$ 和160 $^{\circ}\text{C}$ 之间,如90 $^{\circ}\text{C}$ 至150 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,本发明的膜在加工方向上收缩了至少50%,将是优选的。

[0159] 横向上的收缩可以最高达10%。理想地,横向收缩最高达10%,尤其在90 $^{\circ}\text{C}$ 至170 $^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内。

[0160] 优选地,在收缩过程之前,本发明的膜具有高刚度。较高的刚度使得能够容易地处理整理收缩膜。在收缩之前,膜刚度可以是700MPa至1000MPa。

[0161] 材料可以具有高穿透能量以承受尖锐物体。在收缩之前,抗穿刺性值(puncture resistance value)可以是22J/mm的量级。

[0162] 在加工方向上,捆扎力或冷收缩力优选在2N以上。

[0163] 在收缩之前,本发明的膜优选具有小于20的雾度值。

[0164] 结合带

[0165] 本发明要求使用结合带。结合带是如在本文中描述的用于围绕物体包绕的膜的比较薄的条。所述带的宽度将比正在包装的物体内部的任何容器的高度更薄。结合带可以是任何单轴取向的膜(在加工方向上取向的)。在取向过程中,它必须被拉伸其长度的至少3倍。更优选地,结合带可以是如以上描述的用于整理收缩膜的单轴取向的膜。因此,理想地,结合带是包括多峰LLDPE的单轴取向的膜。

[0166] 当然,理想地,结合带由确切地与整理收缩膜相同的材料形成。因此,结合带优选简单地是从主整理收缩膜切割的膜的薄条。

[0167] 根据正在包装的物体的大小,结合带的厚度可以变化,但通常具有与整理收缩膜相同的尺寸。在拉伸步骤之前,本发明的结合带通常具有400 μm 或更小,优选地,40 μm 至300 μm ,更优选地,50 μm 至250 μm 的起始(或原始)厚度。

[0168] 在拉伸之后,本发明的单轴取向膜的最终厚度通常是50 μm 或更小,优选地,10 μm 至50 μm ,更优选地,15 μm 至40 μm ,又更优选地,20 μm 至38 μm ,例如,25 μm 至38 μm ,特别地,28 μm 至

32 μ m。

[0169] 根据正在包装的物体的大小,结合带的宽度可以变化。0.5cm至20cm的宽度可以是合适的,如1cm至18cm,优选地,2cm至16cm,特别地,4cm至14cm,例如,6cm至12cm。优选的结合带可以是物体中容器高度的10%至70%,如20%至60%。

[0170] 将明显的是,在重叠程度以允许结合带的端部彼此密封的情况下,结合带的长度必须足以在整个物体周围包绕。

[0171] 优选地,在应用整理收缩膜之前,密封结合条带。可以使用密封条棒(sealing bar),完成密封。

[0172] 整理收缩方法

[0173] 整理收缩包绕方法是传统方法,并且技术人员熟知该方法的步骤。可以以传统方式在物体周围包绕本发明的整理收缩膜。通常,以其拉伸形式以大卷提供整理收缩膜。从卷筒分配膜,切割并且放置在待包绕的物体上。当将其从卷筒分配时,可以将膜切割成适当的长度。

[0174] 通常,待整理收缩包绕的物体将存在于传送带或其他输送装置上。包绕过程是连续过程,使得传送机将包括多个待包绕的物体,依次包绕每个物体。

[0175] 当每个物体沿着传送机移动时,整理收缩膜在物体顶部上移动,并且然后,使用常规设备在物体上,向下其两个相对侧并且在物体下面包绕整理收缩膜。因此,将膜的端部合在一起并且在物体下面接触。在稍后的收缩过程中,这些端形成密封,或可以使用如稍后描述的密封条棒密封。

[0176] 物体的其他两侧保持开放,但使用的膜将比物体更宽,使得将存在突出在物体的开放端周围的膜。如在本领域中熟知的,在收缩隧道中,尽管在开放端的中心仍然存在孔,但突出膜折叠以包绕开放端。

[0177] 将理解的是,在包绕过程中,物体的两侧被覆盖,而物体的两端仍保持开放。如果任何物体的较短侧仍保持开放,而较长侧被覆盖,将是优选的。因此,当包装包括2x3排列的容器的物体时,开放端被置于两容器侧面上,覆盖侧面沿着3容器侧面。显然,如果物体是正方形的,那么不存在较短的侧面并且无所谓哪一侧面是什么样的。

[0178] 该2x3类型实例中的加工方向平行于2容器侧面。当膜收缩时,其将每排中的2容器压缩在一起。沿着3容器轴,存在压缩容器的较小的捆扎力。

[0179] 在本发明中,结合带还用于解决该问题。可以将该带单独地提供给主整理收缩膜,或该带可以是切断以形成结合带的收缩膜的部分。

[0180] 在物体周围包绕主整理收缩膜之前,在物体周围包绕结合带。有必要包绕结合带,使得当结合带在其加工方向上收缩时,结合带在主整理收缩膜的横向上提供捆扎力。本发明的整理收缩膜的问题之一是在横向上缺乏捆扎力。通过使用结合带,我们解决了该问题。

[0181] 因此,在整理收缩膜之前,在物体周围可以应用结合带,使得其在最终物体的整理收缩膜之下。结合带的两端需要重叠并且仍然接触以允许在结合带中形成密封。密封必须在应用主整理收缩膜之前形成。通常,使用热完成密封。

[0182] 当结合带收缩时,非常优选主要在其加工方向上收缩。将所述带取向,使得结合带的加工方向收缩有效地在主整理收缩膜的横向上提供捆扎力。在我们的2x3容器的实例中,可以在物体的侧面(与物体的底部或顶部相对)周围包绕所述带。因此,当所述带收缩时,所

述带向下沿着3容器轴线提供了压缩(捆扎力)。所述带将每列中的三容器压缩在一起。结合带还将部分覆盖物体的开放端。这通常示出在图3中。因此,如果在物体的侧面周围(即,水平而不是垂直)包绕结合带,将是优选的。

[0183] 一旦已经应用结合带和整理收缩膜,包绕的物体被以某种方式加热以使得能够执行整理收缩过程。理想地,将包绕的物体通过热隧道以收缩物体周围的膜并且收缩结合带。优选地,该过程还在物体下面将整理收缩膜密封至自身。

[0184] 目前的收缩隧道通常采用180℃至210℃的温度。因此,这将正包装的材料暴露于高温,尽管持续较短的时间。然而,据认为需要这些高温以能够实现必要的整理收缩性能,以及在物体下面实现膜的密封。

[0185] 使用本发明的整理收缩膜的主要好处是:在低得多的温度下可以达到商业相关水平的加工方向收缩。由于结合带也是多峰LLDPE的理想单轴取向膜,它也在低温下收缩。

[0186] 本发明的整理收缩膜暴露的温度可以最高达170℃,优选地,最高达160℃,如80℃至150℃。理想地,温度在90℃至140℃的范围内。

[0187] 当然,注意的是,在此重要的是膜经历的温度。为了确保膜经历特定的温度,有可能的是收缩隧道必须比特定温度更温暖一点。在膜本身经历的温度方面,当实际膜温度是140℃或更低,如80℃至135℃,尤其是90℃至130℃时,我们已经观察到有用的收缩性能。

[0188] 对于本发明的目标加工方向取向的膜,例如,隧道温度可以降低至130-170℃,以确保隧道内的整理收缩膜经历在以上提及的温度。

[0189] 然而,低收缩温度可以导致整理收缩膜中的较差的膜密封。因此,可能有必要使用密封条棒实现本发明的整理收缩膜的两端的密封。这可以在物体暴露于收缩温度之前进行。

[0190] 物体可以在加热区花费最高达1min,以确保整理收缩包绕发生,如20至30秒。

[0191] 如从图3可以看出的,结合带将通常提供水平捆扎力。整理膜将通常提供垂直捆扎力。

[0192] 应用

[0193] 本发明的整理收缩膜优选地用在包绕家用产品、食品产品、保健品产品、或饮料产品中,尤其是包装在容器如瓶、罐、桶等中的产品。无论用许多基本相同的容器将产品运到何处,在运输过程中整理收缩膜的使用可用于防止损害产品,并且保持产品安全。因此,最常见的应用是在饮料运输市场中。

[0194] 将理解的是,还可以将整理收缩膜用于包绕工业产品如化学品等。

[0195] 现在,将参考以下非限制性实施例和附图描述本发明。

[0196] 图1示出了在各种不同温度下,相对于未取向参考膜,本发明的膜的相对加工方向收缩特性。

[0197] 图2示出了在不同温度(100-200℃)下,作为收缩率函数的冷收缩力。

[0198] 图3是使用如在本文中所述的结合带和膜整理收缩包绕的物体的描绘。

[0199] 测定方法

[0200] 根据ISO 1183:1987(E),方法D,用异丙醇-水作为梯度液测定材料的密度。当结晶样品时,板的冷却速率是15℃/min。调整时间是16小时。

[0201] 熔体流动速率(MFR)或熔体指数(MI)

[0202] 根据ISO 1133测定熔体流动速率(MFR),并且以g/10min表示。MFR是聚合物的熔体粘度的指示。对于PE,在190℃下测定MFR;而对于PP,在230℃下测定MFR。在其下测定熔体流动速率的负荷通常以下标表示,例如,MFR₂是在2.16kg负荷下测定的,MFR₅是在5kg负荷下测定的,或MFR₂₁是在21.6kg负荷下测定的。

[0203] 分子量、分子量分布、Mn、Mw、MWD

[0204] 通过根据ISO 16014-4:2003的方法测定重均分子量Mw和分子量分布(MWD=Mw/Mn,其中,Mn是数均分子量,并且Mw是重均分子量)。在140℃下并且在1mL/min的恒定流速下,将配备有折光率检测器和在线粘度计的Waters 150CV plus仪器与来自Waters的3x HT6E styragel柱(苯乙烯-二乙烯基苯)和作为溶剂的1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基-苯酚稳定)一起使用。每次分析注射500μL样品溶液。使用在1.05kg/mol至11600kg/mol范围内具有10条窄MWD聚苯乙烯(PS)标准的通用标定(根据ISO 16014-2:2003)校准柱组。Mark Houwink常数用于聚苯乙烯和聚乙烯(对于PS,K:19x10⁻³dL/g以及a:0.655;而对于PE,K:39x10⁻³dL/g以及a:0.725)。通过将0.5-3.5mg的聚合物溶解在4mL(在140℃下)的稳定的TCB(与流动相相同)中,并且在140℃下保持2小时,以及在160℃下保持另外的2小时制备所有样品,在进样至GPC仪器之前偶尔摇动。

[0205] 使用¹³C-NMR测定共聚单体含量(%wt和%mol)。在130℃下,将来自溶解在1,2,4-三氯苯/苯-d₆(90/10w/w)中的样品的¹³C-NMR谱记录在Bruker 400MHz光谱仪上。可以通过计算进行%wt和%mol之间的转换。

[0206] 根据ASTM D 1003测定雾度。

[0207] 以以下方法,根据标准ISO 14616:1997,在机器(MD)方向上已经测定了冷收缩力。从膜样品MD切割15mm宽和115mm长的试样。以狭口(jaw)之间的距离是100mm并且实际力是零的方式,将样品紧紧地安装在测压元件(load cell)的狭口中。然后,将样品暴露于给定温度下的热空气。在关闭区室之后,在最大力下达到收缩温度。这被记录并且其代表热收缩力。当继续记录力时,在力已经从最大值减少15-30%之后,去除热空气室。再一次记录最大力,并且该第二最大值代表冷收缩力。

[0208] 实施例1

[0209] 由两种不同的多峰LLDPE生产两种25微米单轴拉伸膜。等级1是具有923kg/m³的密度和0.4g/10min的MFR₂的多峰齐格勒纳塔线性低密度聚乙烯。等级2是具有931kg/m³的密度和0.2g/10min的MFR₂的多峰齐格勒纳塔线性低密度聚乙烯。

[0210] 在150μm的厚度、1:3的BUR以及1.4mm的模隙下,在吹塑的膜生产线上的第一步骤中制造本发明的膜。膜结构是由等级1或等级2(分别为IE1或IE2)组成的单层膜。

[0211] 然后,在~110℃的温度下,在6的拉伸比下,将膜在MD0单元上拉伸。这通过解绕膜并且将膜送入MD0单元中完成。首先,加热卷筒使得膜达到最高达~110℃的温度,然后,由于与第一个相比,第二拉伸卷筒的6倍更高的速度,使得膜在拉伸卷筒之间被拉伸。在退火和冷却步骤中,固定膜中的取向。

[0212] 将该膜与由多峰znLLDPE(45wt%的密度为931kg/m³以及MFR₂为0.2g/10min)/HDPE(40wt%的密度为958kg/m³以及MFR₂为0.7g/10min)和/LDPE(15wt%的密度为920kg/m³以及MFR₂为0.3g/10min)的共混物形成的30微米未取向单层膜相比。

[0213] 在油中的收缩:

[0214] 根据内部Borealis方法(Borealis method),在油中进行收缩的比较测定。在给定的温度下,将50mmx50mm样品放置在油(聚二甲基硅氧烷)中持续10秒。在此之后,移开样品,并且在室温下调整持续1小时。最后,测定收缩率,即尺寸变化。结果呈现在表1中。如下计算收缩率值:

[0215] 收缩率 $= (L_o - L_m) * 100 / L_o$

[0216] 其中, L_o 是原始长度(即,50mm)并且 L_m 是在热暴露之后测定的长度。

[0217] 如果测量的值增加(例如,在TD方向上),那么收缩率是负数。

[0218] 表1

收缩温度 (在油中)	参数	单位	未取向膜	膜 IE1	膜 IE2
80°C	之后, 长度 Md	mm	50	46.3	45.5
80°C	之后, 长度 Td	mm	50	50.2	50
80°C	收缩率 Md	%	0	7.4	9
80°C	收缩率 Td	%	0	-0.4	0
100°C	之后, 长度 Md	mm	50	39.2	37
100°C	之后, 长度 Td	mm	50	51.6	51.2
100°C	收缩率 Md	%	0	21.6	26
100°C	收缩率 Td	%	0	-3.2	-2.4
120°C	之后, 长度 Md	mm	48.7	9.5	12.1
120°C	之后, 长度 Td	mm	50	53.5	52.9
120°C	收缩率 Md	%	2.6	81	75.8
120°C	收缩率 Td	%	0	-7	-5.8
140°C	之后, 长度 Md	mm	11.5	4	4
140°C	之后, 长度 Td	mm	46.6	44.2	44
140°C	收缩率 Md	%	77	92	92
140°C	收缩率 Td	%	6.8	11.6	12

[0220] 实施例2

[0221] 来自膜的机械数据以及进一步的收缩率数据呈现在表2中。表2示出了发生在收缩力测试中的收缩数据。由于热导率,使得在油中在相同温度下,收缩率不同。

[0222] 表2

[0223]

收缩温度	参数(一直是MD)	单位	未取向膜	膜IE1	膜IE2
100°C	冷收缩力	N	nd	1.86	1.93
100°C	收缩率	%	nd	15.11	18.73

[0224]

120°C	冷收缩力	N	0.18	2.44	2.59
120°C	收缩率	%	nd	47.78	44.63

150℃	冷收缩力	N	1.62	0.91	3.17
150℃	收缩率	%	12.87	80.7	80.6
180℃	冷收缩力	N	2.09	nd	nd
180℃	收缩率	%	71.2	87.43	90.3
200℃	冷收缩力	N	2.03	nd	nd
200℃	收缩率	%	71.23	93.17	91.67

[0225] Nd表示没有测定

[0226] 收缩率是在热施加之后膜变短的长度%。

[0227] 实施例3

[0228] 使用本发明的方法,整理收缩包绕装在硬纸板托盘中的24包装软饮料罐。整理收缩膜(IE1)已经从其切割了足够长度的5cm宽的条带以通过软饮料箱的侧面周围。将结合带通过软饮料箱的侧面,并且用密封条棒密封所述带的重叠端。

[0229] 之后,从卷筒分配整理收缩膜(IE1)并且切割成适当长度。使用传统技术,用密封的结合带将所述膜放置在软饮料箱之上,并且向下沿着箱子的较长的侧面且在箱子的下面通过。使用密封条棒,在箱的下面形成密封。

[0230] 在165℃的温度下,将整个物体通入收缩隧道持续30秒。整理收缩膜和结合带均在加工方向上收缩,使得那些方向是正交的。

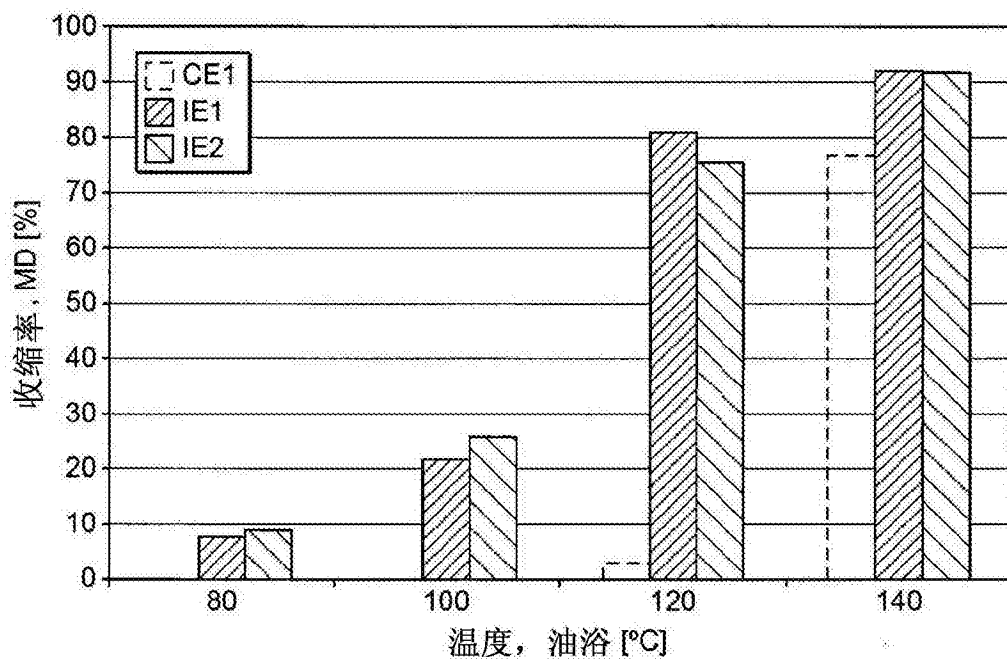


图1

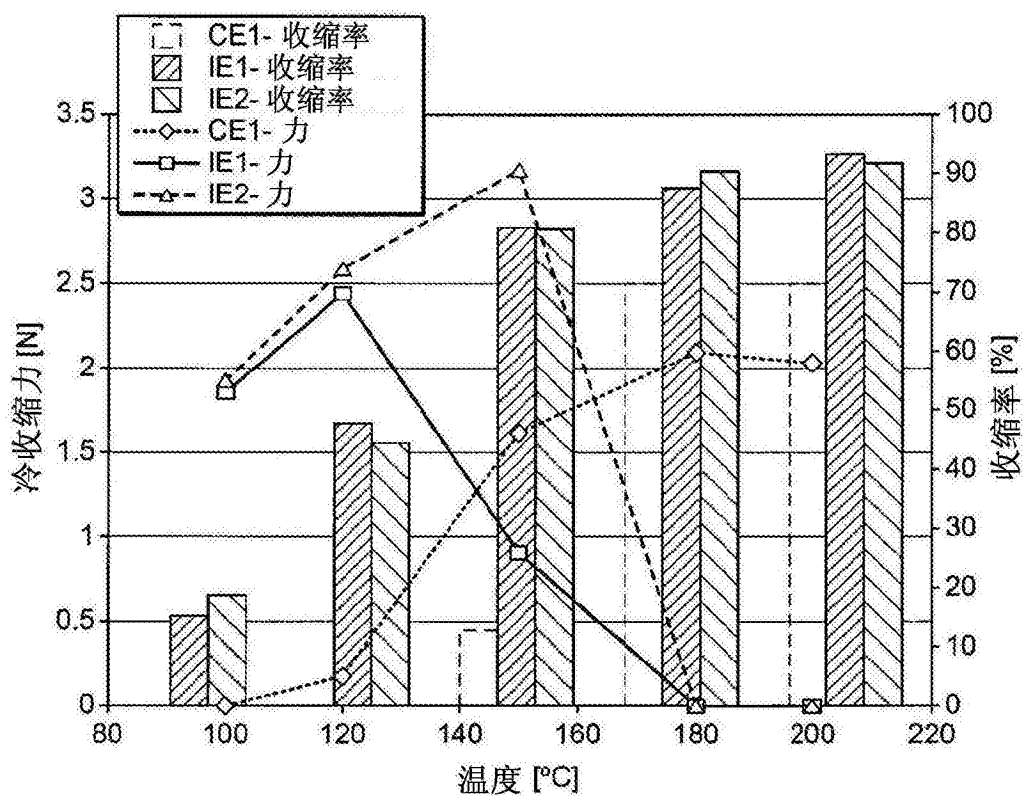


图2

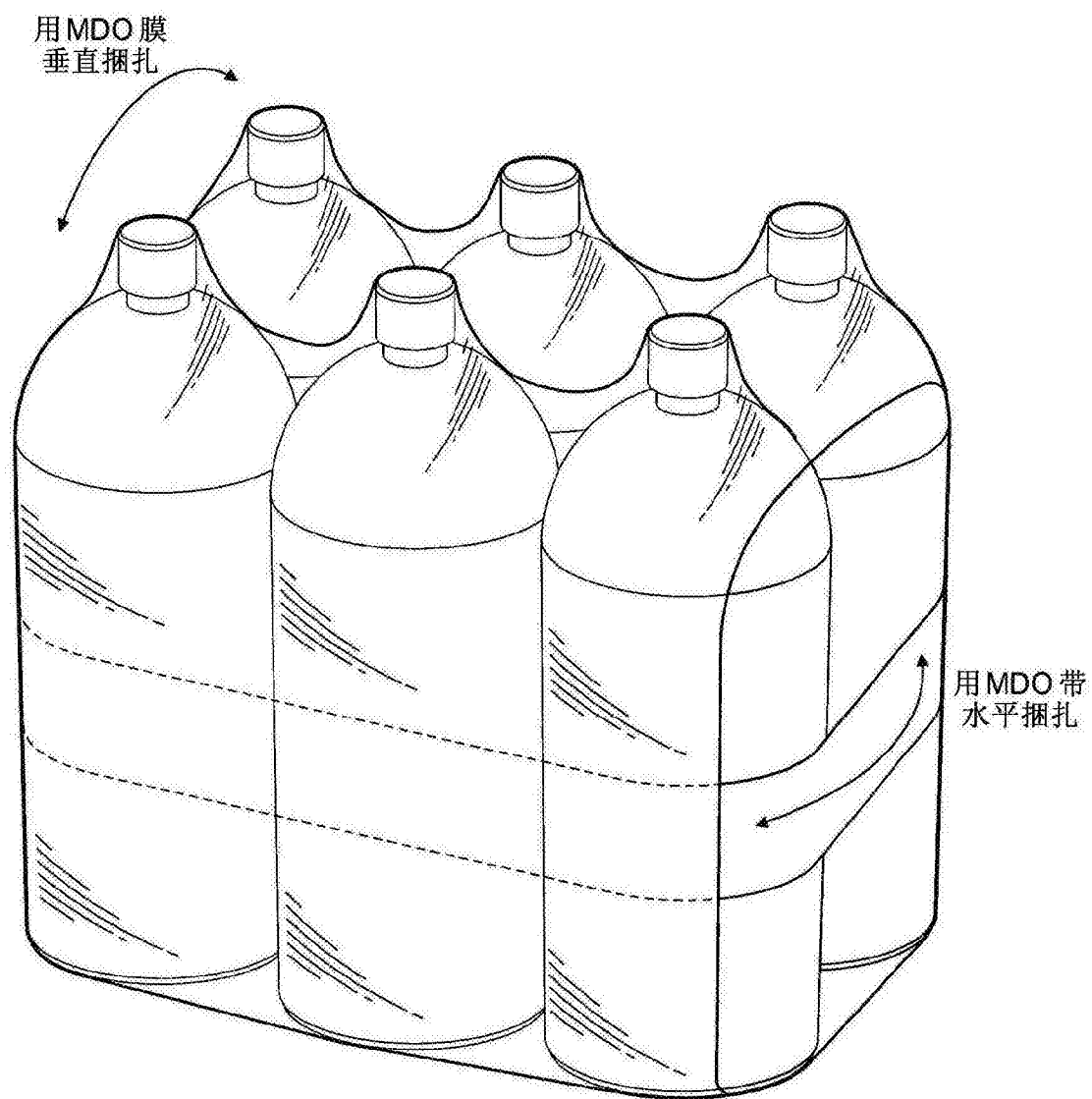


图3