



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104411762 B

(45)授权公告日 2017.03.15

(21)申请号 201380030691.3

(22)申请日 2013.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104411762 A

(43)申请公布日 2015.03.11

(30)优先权数据
61/658,184 2012.06.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/045005 2013.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/188304 EN 2013.12.19

(73)专利权人 荷兰联合利华有限公司
地址 荷兰鹿特丹
专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

(72)发明人 B·C·多莫 B·A·昂格
M·T·加勃龙卡

(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 张钦

(51)Int.Cl.
C08L 23/04(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)

(56)对比文件
US 5992659 A,1999.11.30,
US 5992659 A,1999.11.30,
EP 2017302 A1,2009.01.21,
JP 2006299062 A,2006.11.02,
CN 102105526 A,2011.06.22,
CN 101356226 A,2009.01.28,

审查员 李燕芳

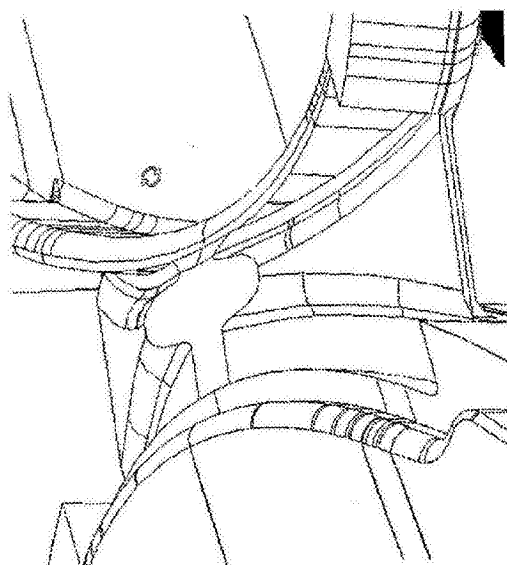
权利要求书2页 说明书9页 附图9页

(54)发明名称

高密度聚乙烯组合物和封闭机构

(57)摘要

公开了一种高密度聚乙烯(HDPE)组合物,它包括密度为0.940-0.968g/cm³且熔体指数I_{2.16}为0.5-10.0dg/min和熔体流动比(在190℃下的流动指数I_{21.6}除以在190℃下的熔体指数I_{2.16})为至少25的至少第一高密度聚乙烯组分。可在该组合物内包括熔体指数I_{2.16}大于10dg/min且熔体流动比小于或等于30的第二HDPE组分。所公开的组合物适合于在活铰链封闭机构应用中使用。



1. 一种铰接的组件,它包括:

具有铰链的模塑制品,该模塑制品是聚合物,该聚合物包括第一高密度聚乙烯(HDPE)树脂和不同于该第一HDPE树脂的第二HDPE树脂的混合物,其中当混合时,所述第一HDPE树脂具有:

a. 熔体指数 $I_{2.16}$ 0.5dg/min-10dg/min,

b. 密度 0.940g/cm^3 - 0.968g/cm^3 ,和

c. 熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 大于25;和

第二HDPE树脂的熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 为小于30;

其中上述熔体指数 $I_{21.6}$ 和 $I_{2.16}$ 均是在190℃下测量的。

2. 权利要求1的铰接的组件,其中所述铰链是活铰链。

3. 权利要求2的铰接的组件,其中第一HDPE树脂的熔体流动比为大于50。

4. 权利要求1的铰接的组件,其中第一HDPE树脂的熔体流动比为大于50。

5. 权利要求1的铰接的组件,其中第一HDPE树脂的 M_z 为大于200,000。

6. 权利要求2的铰接的组件,其中第二HDPE树脂的熔体流动比为小于25。

7. 权利要求1的铰接的组件,其中第一HDPE树脂占用于制造所述模塑的铰链组件的组合物的10-90wt%。

8. 权利要求2的铰接的组件,其中第二HDPE树脂占用于制造所述模塑的铰链组件的组合物的10-90wt%。

9. 权利要求2的铰接的组件,其中借助采用在原位的一个反应器或者采用串联的多个反应器的连续反应方法,来生产第一HDPE树脂。

10. 权利要求2的铰接的组件,进一步包含0.1-80wt%的玻璃球、碳酸钙、消费后回收物、玻璃纤维或滑石。

11. 权利要求2的铰接的组件,进一步包含0.1-80wt%的有机或无机填料。

12. 权利要求2的铰接的组件,进一步包含选自聚合物加工助剂、爽滑组分、成核剂、抗静电添加剂、或其组合中的一种或多种添加剂。

13. 权利要求2的铰接的组件,进一步包含有机或无机性能提高添加剂。

14. 权利要求12或13的铰接的组件,进一步包含六氢邻苯二甲酸HHPA成核剂。

15. 权利要求12或13的铰接的组件,进一步包含1,2-环己烷二羧酸或其盐。

16. 权利要求12或13的铰接的组件,进一步包含着色剂。

17. 一种用于模塑制品的铰接的组件,其中所述模塑制品包括铰链部分,所述铰链部分由第一高密度聚乙烯(HDPE)树脂和不同于该第一HDPE树脂的第二HDPE树脂的混合物形成,所述混合物商业上适合于用作活铰链且在铰接耐久性试验中在200次闭合之后有效维持其完整度。

18. 权利要求17的铰接的组件,其中在铰接耐久性试验中在500次闭合之后该铰链部分维持其完整度。

19. 权利要求17的铰接的组件,其中注塑该组件。

20. 权利要求17的铰接的组件,其中铰链部分具有0.001-0.500英寸的最小厚度。

21. 权利要求20的铰接的组件,其中铰链部分具有0.005-0.025英寸的最小厚度。

22. 权利要求21的铰接的组件,其中铰链部分具有0.010-0.014英寸的铰链部分的最小

厚度。

23. 权利要求17的铰接的组件, 其中铰链部分的最小厚度与铰接的组件的最大厚度之比小于或等于0.9。

24. 权利要求23的铰接的组件, 其中铰链部分的最小厚度与铰接的组件的最大厚度之比小于或等于0.5。

25. 权利要求24的铰接的组件, 其中铰链部分的最小厚度与铰接的组件的最大厚度之比小于或等于0.3。

26. 一种制备含HDPE的铰链组件的方法, 该方法包括下述步骤:

(a) 提供具有模腔和模瓣的模塑单元, 所述模瓣具有模芯;

(b) 引入待模塑成铰链组件的组合物到所述模塑单元中, 其中所述组合物包含第一高密度聚乙烯(HDPE)树脂和不同于该第一HDPE树脂的第二HDPE树脂的混合物, 其中当混合时, 所述第一HDPE树脂具有:

i. 熔体指数 $I_{2.16}$ 0.5dg/min-10dg/min,

ii. 密度 0.940g/cm^3 - 0.968g/cm^3 , 和

iii. 熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 大于25; 和

第二HDPE树脂的熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 为小于30, 其中上述熔体指数 $I_{21.6}$ 和 $I_{2.16}$ 均是在190℃下测量的;

(c) 闭合所述模塑单元;

(d) 允许引入的组合物维持在所述模塑单元内, 直到模塑循环终止; 和

(e) 打开所述模塑单元且从模芯中取出封闭机构。

27. 一种制备含HDPE的铰链组件的方法, 该方法包括下述步骤:

(a) 提供具有注塑单元的装置, 所述注塑单元包括具有模腔的模瓣和具有模芯的模瓣;

(b) 闭合所述模塑单元;

(c) 引入待模塑成铰链组件的组合物到所述模塑单元中, 所述组合物包含第一高密度聚乙烯(HDPE)树脂和不同于该第一HDPE树脂的第二HDPE树脂的混合物, 其中当混合时, 所述第一HDPE树脂具有:

a. 熔体指数 $I_{2.16}$ 0.5dg/min-10dg/min,

b. 密度 0.940g/cm^3 - 0.968g/cm^3 , 和

c. 熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 大于25; 和

第二HDPE树脂的熔体流动比 $I_{21.6}/I_{2.16}$ 为小于30, 其中上述熔体指数 $I_{21.6}$ 和 $I_{2.16}$ 均是在190℃下测量的;

(d) 允许引入的组合物维持在所述模塑单元内, 直到模塑循环终止; 和

(e) 打开所述模塑单元且从模芯中取出封闭机构。

28. 权利要求26的方法, 其中将组合物借助料斗进料到挤出机内。

29. 权利要求26的方法, 其中采用160℃至300℃的温度, 模塑所述组合物。

30. 权利要求27的方法, 其中采用190℃至260℃的温度, 模塑所述组合物。

31. 权利要求28的方法, 其中采用200至240℃的温度, 模塑所述组合物。

高密度聚乙烯组合物和封闭机构

发明领域

[0001] 本发明公开内容的主题一般地涉及由聚乙烯组合物形成的封闭机构(closure)和更特别地涉及给予高水平的活-铰链耐久性的高密度聚乙烯组合物和封闭机构。

[0002] 发明背景

[0003] 聚丙烯(PP)常规地主导活-铰链分配封闭机构市场,因为它容易加工且具有良好的铰链耐久性特征。另外,它广泛地可获得且用于这些目的时相对于聚乙烯历史上具有有利的经济性。与PP总体性能平衡有关的这些特性使得它成为活-铰链封闭机构应用以及许多模塑应用的常见选择。

[0004] 然而,归因于工业和市场动力的成本增加,历史上PP有利的经济性近年来受到挑战。增加的价格易变性和高成本导致了在北美PP生产量下降,从而进一步挑战供应的可获得性以及增加材料使用者的日用品成本压力。相对于PP,高密度聚乙烯(HDPE)提供有利的下落冲击和低温韧性。这些特征可使得能进一步设计模塑包装的灵活性和增加的性能特征,特别是在活-铰链分配封闭机构区域内。然而,当使用已知HDPE组合物时,相对于PP,铰链的耐久性不那么可接受。另外,从PP转换成HDPE常常引入尺寸差异,这种尺寸差异可能要求昂贵的投资花费和加工投资。本发明公开内容的主题涉及克服或者至少减少以上列出的一个或多个问题的影响。

[0005] 发明概述

[0006] 公开了一种高密度聚乙烯(HDPE)组合物,它可经济地用于在常规注塑工艺中且得到超过在相当的应用中使用的常规HDPE材料的铰链耐久性。所公开的HDPE组合物可用于形成具有活-铰链功能的分配封闭机构,它具有与PP-基分配封闭机构相当的加工和应用性能,从而克服HDPE的许多历史缺陷作为在这些应用中和更一般地在模塑制品领域中的PP的替代品。在许多情况下,所公开的HDPE组合物可充当聚丙烯的直接替代品。

[0007] 附图简述

[0008] 图1是对于数个对比和示范性实施方案来说,粘度作为剪切速率的函数的图表。

[0009] 图2是对于数个对比和示范性实施方案来说,校正的剪切粘度作为校正的剪切速度的函数的图表。

[0010] 图3是从图4和5中例举的偏置双带铰链封闭机构实施方案的顶部获取的详细透视图。

[0011] 图4是在打开的位置中示出的偏置双带铰链封闭机构实施方案的顶部获取的透视图。

[0012] 图5是在从打开的位置中示出的图4中偏置双带铰链封闭机构实施方案的底部获取的透视图。

[0013] 图6是在打开的位置中示出的封闭机构中碟形铰链设计的实施方案的顶部详细俯视图。

[0014] 图7是从顶部获取的图6的碟形铰链实施方案的详细透视图。

[0015] 图8是从顶部获取的图6的碟形铰链实施方案的额外详细透视图。

[0016] 图9是具有双带活铰链的中心铰接的凸轮封闭机构的实施方案的顶部俯视图。

[0017] 图10是沿着线A-A获取的图9的截面正视图。

[0018] 图11是封闭机构的未偏置铰链部分的实施方案的详细截面正视图。

[0019] 图12是不具有偏置元件的开放构造内活铰链封闭机构的实施方案的透视图。

[0020] 图13是不具有偏置元件的开放构造内活铰链封闭机构的另一实施方案的透视图。

[0021] 发明详述

[0022] 公开了一种HDPE组合物,它能制成具有活-铰链特征且显示出良好耐久性的模塑制品。所公开的HDPE组合物包括密度为 $0.940-0.968\text{g/cm}^3$ 且熔体指数 $I_{2.16}$ 为 $0.5-10.0\text{dg/min}$ 和熔体流动比(在 190°C 下的流动指数 $I_{21.6}$ 除以在 190°C 下的熔体指数 $I_{2.16}$)为至少25、更优选至少50、仍然更优选至少55的至少第一高密度聚乙烯(HDPE)树脂。

[0023] 在优选的实施方案中,组合物包括具有熔体指数 $I_{2.16}$ 为大于 10dg/min 且熔体流动比为小于或等于30或者小于或等于25的HDPE的第二树脂。在一些实施方案中,优选第一HDPE树脂的 M_z (这通过GPC测定)为大于200,000,优选大于220,000。在John M.Dealy的Structure and Rheology of Molten Polymers-from Structure to Flow Behavior and Back Again中描述了 M_z 。第一HDPE组分优选为模塑制品重量的10-90%,更优选10-50%,而第二HDPE树脂优选为90-10%,更优选50-90%。

[0024] 由所公开的组合物形成的铰链组件可包括填料,例如用量为约0.1-80%。用于这一目的的合适的填料没有限制地可包括玻璃球、碳酸钙、消费后回收物、玻璃纤维、滑石、任何其他有机或无机填料、或其组合。

[0025] 由所公开的组合物形成的铰链组件可包括额外的添加剂,其用量通常为1-10,000ppm的一种或多种额外的添加剂。这些添加剂可没有限制地包括聚合物加工助剂(ppa)、爽滑组分、成核剂、抗静电添加剂、有机或无机性能提高添加剂、或其组合。尤其有效的成核剂包括六氢邻苯二甲酸的金属盐(HHPA)。

[0026] 所公开的HDPE组合物可进一步包含额外的聚乙烯组分。可在许多可商购的连续反应工艺中,尤其是包括使用淤浆、溶液或气相工艺技术的串联或并联的两个或更多个单独的反应器或混合反应体系(例如,淤浆和气相反应器的组合)的那些工艺中,生产一些实施方案的所公开的HDPE组合物。或者,也可通过离线共混两种或更多种不同的聚乙烯树脂,来生产所公开的优选组合物。在特别的实施方案中,共混常规的单峰Ziegler-Natta HDPE与多峰Ziegler-Natta HDPE,然而,预期所公开的多峰组合物中的各种聚乙烯组分可采用备选的催化剂体系例如茂金属、后茂金属或铬基催化剂来生产。

[0027] 所公开的HDPE组合物显示出与已有的聚丙烯树脂类似的加工特性,且在封闭机构上的活-铰链显示了可接受的铰链耐久性。已发现,单独使用的HDPE组合物的单一组分显示出商业上不那么可接受的加工和铰链耐久性特征的组合。例如,若使用仅仅满足第一HDPE组分特征的单峰或甚至多峰Ziegler-Natta HDPE,则加工特征将是不理想的,和若使用仅仅满足第二HDPE组分的特征的高流动的常规单峰Ziegler-Natta HDPE,则铰链耐久性将不可接受地差。因此,同时具有第一HDPE组分和第二HDPE组分的组合物通常是优选的。

[0028] 表1提供了用于证明在铰链组件中所使用的所公开的组合物的数个实施方案的树脂。所使用的聚丙烯是在当今应用中使用的常规树脂。

[0029] 根据ASTM D792,进行密度测量。熔体流动比(MFR)定义为在 190°C 下的熔体指数

I_{21.6}除以在190℃下的熔体指数I_{2.16}之比。根据ASTM D 1238(2.16kg/190℃),进行熔体指数测量。

[0030] 表1

[0031]

树脂名称	类型	流动指数(dg/min)	密度(g/cm ³)	熔体流动比
树脂A	第一HDPE	1.5(2.16kg 190℃)	0.955	65
树脂B	第二HDPE	44(2.16kg 190℃)	0.951	25
树脂C	RCP	10(2.16kg 230℃)	0.900	没有测量
树脂D	LLDPE	105(2.16kg 190℃)	0.929	25
树脂E	LLDPE	20(2.16kg 190℃)	0.924	25
树脂F	LLDPE	50(2.16kg 190℃)	0.926	25
树脂G	第二HDPE	20(2.16kg 190℃)	0.954	25
树脂H	第二HDPE	40(2.16kg 190℃)	0.953	19
树脂I	第一HDPE	2.0(2.16kg 190℃)	0.954	31
树脂J	第二HDPE	66(2.16kg 190℃)	0.952	25

[0032] 图1是在220℃下的样品流变学数据的图表。

[0033] 对比例1是100%树脂C(RCP或无规共聚物聚丙烯)。

[0034] 对比例5是100%树脂A。对比例6是100%树脂B。

[0035] 本发明实施例2含有90%树脂B和10%树脂A。本发明实施例3含有75%树脂B和25%树脂A。

[0036] 图1是阐述在较高剪切速率下对比例5的增加的粘度的趋势线的图表,和在低剪切速率下但在接近对比例1高剪切速率下,相对于对比例1对比例6的较低粘度。添加点到该图表中以显示本发明材料的流变学。本发明实施例2和3在高剪切区域内均具有非常类似于对比例1(它为100%RCP)的流变学。本发明实施例4在高剪切区域内具有比对比例1高的粘度,然而远低于对比例5和因此更加容易加工。

[0037] 表2概述了当材料被注塑成铰链封闭机构时的最大注射压力,从而证明,随着在本发明样品中树脂A组分的增加,最大注射压力下降,从而使得能改进加工特征。

[0038] 表2

[0039]

样品	树脂A(wt%)	树脂B(wt%)	最大注射压力(Bar)	变化(%)
本发明实施例5	100	0	1,111	0
本发明实施例4	50	50	962	-13
本发明实施例3	25	75	768	-31
对比例6	0	100	646	-42

[0040] 表3概述了对比和本发明样品的铰链耐久性能。为了测量铰链耐久性,使用自动铰链耐久性试验仪器,其中封闭机构的底部或凸缘被固定到仪器上的固定台上,和封闭机构的顶部被紧固在移动夹具上。打开移动夹具,并在1个循环/秒的速率下从完全闭合位置的10°到垂直敞开位置闭合封闭机构。观察并记录以铰链或带子完全断裂表示的破坏时的循环。在标准大气温度和压力下完成所有铰链耐久性测试。

[0041] 表3

[0042]

样品	树脂A(wt%)	树脂B(wt%)	树脂C(wt%)	循环次数(总数)
对比例1	0	0	100	>200
本发明实施例5	100	0	0	>200
本发明实施例4	50	50	0	>200
本发明实施例3	25	75	0	>200
对比例6	0	100	0	130

[0043] 正如所预期的,由100%RCP生产的对比例1满足铰链耐久性要求,且当今在制造中在商业上使用。对比例5是100%树脂A,一种MFR>50的多峰HDPE,从而满足铰链耐久性要求,但如上面的图1所示,本发明实施例5的加工特征对于本发明的注塑工艺来说不是理想的,因为横跨一个范围的剪切速率的粘度大于目前使用的RCP(树脂C)。本发明实施例3和4预料不到地拥有良好的铰链耐久性,且如图1所示,具有与RCP相当的加工特征。

[0044] 表4显示出本发明组合物的第二次评价的结果。对比实施例1(100%聚丙烯)和本发明实施例2,3和6(100%聚乙烯基)显示了良好的铰链耐久性和良好的加工特征。这些结果表明,对于商业使用封闭机构来说,以小于25%但大于10%的浓度添加多峰HDPE到单峰HDPE中赋予商业生产良好的加工特征和良好的铰链耐久性性能。

[0045] 表4

[0046]

样品	树脂 A(wt%)	树脂 B(wt%)	树脂 C(wt%)	循环次数 (总数)	最大注射压 力(psi)
对比例 1	0	0	100	>1000	1,894
本发明实施例 3	25%	75%	0	725	2,009
本发明实施例 11	15%	85%	0	379	1,890
本发明实施例 2	10%	90%	0	250	1,840

[0047] 在表5中概述了额外的评价。所有实施例被制成铰接的封闭机构,如图3,4,5和11所示,且测试铰链耐久性。对比实施例无一满足200个循环铰链耐久性的优选最小要求。

[0048] 表5

[0049]

样品	材料名称	类型	循环次数(总数)
对比例 7	100% 树脂 D	105MI, 0.929g/cm ³ LLDPE	< 200
对比例 8	100% 树脂 E	20MI, 0.924g/cm ³ LLDPE	< 200
对比例 9	100% 树脂 F	50MI, 0.926g/cm ³ LLDPE	< 200
对比例 10	100% 树脂 G	20MI, 0.954g/cm ³ HDPE	< 200
对比例 6	100% 树脂 B	44MI, 0.951g/cm ³ HDPE	< 200
对比例 12	50% 树脂 H, 50% 树脂 G	50%: 40MI, 0.953g/cm ³ HDPE; 50%: 20MI, 0.954g/cm ³ HDPE	< 200
对比例 13	50% 树脂 H, 50% 树脂 B	50%: 40MI, 0.953g/cm ³ HDPE 50%: 44MI, 0.951g/cm ³ HDPE	< 200
对比例 14	100% 树脂 H	40MI, 0.953g/cm ³ HDPE	< 200

[0050] 表6中显示了可增强封闭机构外观的着色剂对本发明实施例3的影响。本发明实施例3用2wt%不同着色剂强化,然后称为本发明实施例15。使用铰链耐久性测试仪,测试所得铰链。测试每一铰链,直到破坏或者直到达到1000个循环,看哪一个首先出现。这些试验证明,共混着色剂与本发明实施例3导致相当或更好的铰链耐久性。

[0051] 表6

[0052]

样品	树脂组合物	着色剂	循环次数(总数)
本发明实施例 3	25% 树脂 A, 75% 树脂 B	无	799
本发明实施例 15	25% 树脂 A, 75% 树脂 B	青铜色(1)	902
		绿色(2)	983
		深蓝色(3)	835
		品蓝色(4)	898
		Trans Blue(5)	742
		黄色(6)	901

[0053] 备注:着色剂青铜色(1),绿色(2),深蓝色(3),品蓝色(4)和黄色(6)以母炼胶形式获自瑞士Clariant International Ltd,Rothausstrasse 6,CH-4132 Muttenz。Trans Blue(5)以液体形式获自ColorMatrix,680North Rocky River Drive,Berea,Ohio 44017-1628。着色剂是已知的且常规用于添加色料到塑料组分中。

[0054] 进行额外的评价,以确定变化的树脂性能对铰链耐久性的影响。表7中示出了结果。使用铰链耐久性测试仪,测试这些封闭机构的铰链。测试每一铰链,直到破坏或者直到

达到1000个循环,看哪一个首先出现。

[0055] 在第一系列的实验的本发明实施例16和17中证明,在本发明实施例3中用树脂I(在190℃下熔体指数为2.0dg/min,MFR为31和密度为0.954g/cm³的常规的HDPE产品)替代树脂A(MFR 65)显著改进铰链的耐久性。本发明实施例16和17的铰链循环次数高于在对比例6(100%树脂B)中显示的130个铰链循环,参见上表4,从而证明熔体流动比大于或等于25的配制剂显示出铰链性能的改进。

[0056] 在第二系列的实验的本发明实施例18-20中,本发明实施例3中的树脂B(熔体指数44)被树脂J(一种在190℃下熔体指数为66dg/min且密度为0.952g/cm³的常规HDPE产品)替代。这些结果证明,甚至当采用具有较高熔体指数的树脂时,可实现铰链耐久性的显著改进。

[0057] 表7

[0058]

样品	树脂组合物	循环次数(总数)
本发明实施例16	10%树脂I,90%树脂B	461
本发明实施例17	25%树脂I,75%树脂B	600
本发明实施例18	10%树脂A,90%树脂J	295
本发明实施例19	15%树脂A,90%树脂J	550
本发明实施例20	25%树脂A,90%树脂J	872

[0059] 确定添加由330ppm 1,2-环己烷二羧酸、钙盐(CAS#491589-22-1)和170ppm硬脂酸锌组成的商业成核剂HHPA衍生物的影响(表8)。共混成核剂与本发明实施例3的组合物,以生产本发明实施例21,并在注塑工艺中生产铰链封闭机构。使用铰链耐久性测试仪,测试这些封闭机构的铰链。测试每一铰链,直到破坏或者直达到1,000次循环,看哪个首先出现。本发明实施例21显示出较大的铰链耐久性,从而证明HDPE的HHPA成核改进铰链耐久性。

[0060] 表8

[0061]

样品	循环次数(总数)	标准偏差	反复次数
本发明实施例3	904	81	20
本发明实施例21	961	57	20

[0062] 为了进一步理解得到铰链耐久性改进的分子结构,使用凝胶渗透色谱法(GPC)。表9含有GPC结果的概述和相应的铰链耐久性性能。

[0063] 通过HT GPC测定分子量(MW)和分子量分布(MWD)

[0064] 由红外浓度/组成检测仪(IR-5)、PDI 2040激光散射(Precision Detector,现在Agilent)和四个毛细管桥粘度计(Viscotek,现在Malvern)组成的PolymerChar(Valencia, Spain)高温凝胶渗透色谱体系用于MW和MWD测定。载体溶剂是1,2,4-三氯苯(TCB)。溶剂递送泵、在线溶剂脱气器、自动取样器和柱烘箱来自Agilent。自动取样器和检测仪隔室在160℃下操作,和柱隔室在150℃下操作。柱子是四根PLgel Olexis,13微米柱(Agilent)。色谱溶剂和样品制备溶剂含有250ppm丁基化羟基甲苯(BHT),和用氮气吹扫这两种溶剂。通过借助计算机控制的天平称取样品,并借助自动取样器递送计算量的溶剂,在2mg/mL的目标浓度下,半自动制备聚乙烯样品。在温和搅拌下,在160℃下溶解样品3小时。注射体积为200μ

1,和流速为1.0mL/min。

[0065] 采用21种窄分子量分布的聚苯乙烯标准物,进行GPC柱装置的校正。标准物的分子量范围为580-8,400,000g/mol,并排列在6种“鸡尾酒”混合物内,且在各单独的分子量之间分离至少十次。使用下述方程式,将聚苯乙烯标准峰值分子量转化成聚乙烯分子量(如Williams和Ward,J.Polym.Sci.,Polym.Let.,6,621(1968)中所述):

$$[0066] \quad M_{PE} = A(M_{PS})^B \quad (1)$$

[0067] 此处B的数值为1.0,和A的实验测定值为约0.38。

[0068] 利用五阶多项式来拟合由方程式(1)获得的各聚乙烯-当量校正点到针对每一聚苯乙烯标准物的它们观察到的洗脱体积。根据下述方程式,计算数均分子量、重均分子量和z均分子量:

$$[0069] \quad M_n = \frac{\sum w f_i}{\sum (w f_i / M_i)} \quad (2) \quad M_w = \frac{\sum (w f_i * M_i)}{\sum w f_i} \quad (3)$$

$$[0070] \quad M_z = \frac{\sum (w f_i * M_i^2)}{\sum (w f_i * M_i)} \quad (4)$$

[0071] 其中, $w f_i$ 是第i种组分的重量分数,和 M_i 是第i种组分的分子量。

[0072] MWD表达为重均分子量(M_w)与数均分子量(M_n)之比。

[0073] 通过调节方程式(1)中的A值,测定精确的A值,直到使用方程式(3)计算的 M_w 重均分子量和相应的保留体积多项式与根据具有已知重均分子量115,000g/mol的线型均聚物基准获得的独立地测定的 M_w 值一致。

[0074] 在本发明实施例5的情况下,铰链耐久性测试足够大于200个循环,但这一组合物没有显示出与同时含第一和第二HDPE这两种组分的本发明实施例一样有利的加工条件。值得注意的是,对比实施例6具有不可接受的铰链耐久性。所有本发明实施例与对比实施例6的比较显示出, M_z 和 M_z/M_w 增加对于良好的铰链性能是理想的。因此,对于良好的铰链耐久性来说,期望 M_z 大于或等于200,000,优选大于或等于250,000。

[0075] 在目前的实施例中所使用的树脂全部具有大于或等于40,000g/mol的 M_w 。对于有利的加工/模塑特性来说,期望 M_w 小于70,000g/mol,和更优选小于65,000。

[0076] 表9

[0077]

	说明	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mz (g/mol)	Mz/Mw	Mw/Mn	熔体 指数 (dg/min)	MFR	循环 次数 (总数)
本发明 实施例 5	100%树脂 A	8,357	112,096	560,006	5.0	13.4	1.4	69	>200
对比例 6	100%树脂 B	9,272	44,236	160,331	3.6	4.8	44.0	25	130
本发明 实施例 3	25%树脂 A 75% 树脂 B	8,746	61,373	343,379	5.6	7.0	16.7	34	799
本发明 实施例 20	25%树脂 A 75% 树脂 J	8,192	57,594	332,456	5.8	7.0	21.7	35	872
本发明 实施例 17	25%树脂 I 75% 树脂 B	10,273	59,317	273,803	4.6	6.1	16.3	29	600
本发明 实施例 19	15%树脂 A 85% 树脂 J	8,516	52,248	286,834	5.5	6.1	33.0	29	550
本发明 实施例 16	10%树脂 I 90% 树脂 B	9,746	49,607	204,598	4.1	5.1	27.8	25	461
本发明 实施例 18	10%树脂 A 90% 树脂 J	8,466	45,008	212,951	4.7	5.3	39.5	29	414

[0078] 在图2中示出了一组本发明实施例的毛细管流变性,这在190℃下测量。对于注塑的活-铰链部件来说,在200/s的剪切速率下,150—250Pa·s的粘度对于获得所需的加工特性来说是理想的。对于注塑的活-铰链部件来说,在8,000/s的剪切速率下,25-40Pa·s的粘度对于获得所需的加工特性来说是理想的。

[0079] 在190℃下,在装配有长度16mm和直径1mm的平坦入口(180度)模头的Rosand RH 2000上,在范围为160—6300s⁻¹的表观剪切速率下,测量毛细管粘度。采用Rabinowitsch校

正,以说明剪切变稀效果。

[0080] 图2是针对以上所述的对比例和本发明实施例,作为校正的剪切速率的函数的校正的粘度的结果值的图表。

[0081] 铰接的组件

[0082] 铰接的组件定义为由通过充当支点的连续的、部分的或分段的较薄部分连接的多个主体组成,从而允许一个或多个主体从模塑位置处弯曲。根据Wiley Encyclopedia of Packaging Technology(第2版),用作封闭机构的铰接的顶部组件由掺入到螺纹连接、直接固定或一体化到组件的底座内的分配孔隙组成,且可按照各种方式实施。

[0083] 有用的铰链组件设计包括但不限于单带(single strap),双带、多带,和碟形设计,例如在图1-8中阐述的那些。

[0084] 图3,4和5是偏置的双带铰接的封闭机构的详细透视图。

[0085] 图6,7和8是封闭机构中碟形铰链设计的实施方案的顶部详细俯视图。

[0086] 图9是具有双带活铰链的中心铰接的凸轮封闭机构的实施方案的顶部俯视图。

[0087] 图10是沿着线A-A获取的图9的截面正视图。

[0088] 图11是封闭机构的未偏置铰链部分的实施方案的详细截面正视图。

[0089] 图12是不具有偏置元件的开放构造内活铰链封闭机构的实施方案的透视图。

[0090] 图13是不具有偏置元件的开放构造内活铰链封闭机构的另一实施方案的透视图。

[0091] 可通过本领域已知的各种模塑技术,例如但不限于压塑、注塑、其组合和类似技术,由本发明的HDPE组合物形成许多实施方案的铰接封闭机构。在优选的实施方案中,制备含HDPE的铰链组件的这一方法包括下述步骤:

[0092] (a)提供具有模腔和模瓣的模塑单元,其中所述模瓣具有模芯;

[0093] (b)引入待模塑成铰链组件的含至少第一HDPE树脂的组合物到所述模塑单元中;

[0094] (c)闭合所述模塑单元;

[0095] (d)允许引入的组合物维持在所述模塑单元内,直到模塑循环终止;和

[0096] (e)打开所述模塑单元且从模芯中取出封闭机构。

[0097] 可根据本领域已知且通常在Douglas M.Bryce的Plastic Injection Molding,第1卷-Manufacturing Process Fundamentals中描述的方法,有利地利用注塑单元,形成另一优选的实施方案,所述注塑单元具有含模腔的模瓣和具有模芯的模瓣。具体地,在注塑工艺中,将模塑组分借助料斗进料到挤出机内。挤出机传输、加热、熔融和加压模塑料,形成熔融物流。熔融物流被强制离开挤出机经喷嘴进入到在压力下保持闭合的相对冷却的模具内,从而填充所述模具。熔体冷却并硬化,直到完全凝固。然后打开模具,并取出模塑部件。使用160℃至300℃,优选190℃至260℃,和更优选200℃至240℃的机筒温度,模塑组件。

[0098] 所得铰链组件具有其中铰链部分的最小厚度范围为约0.001-0.50英寸、优选约0.005-0.025英寸和更优选约0.01-0.014英寸的厚度。本发明的铰链组件中,铰链部分的最小厚度与铰接的组件的最大厚度之比小于或等于0.9,优选小于或等于0.5,和更优选小于或等于0.3。

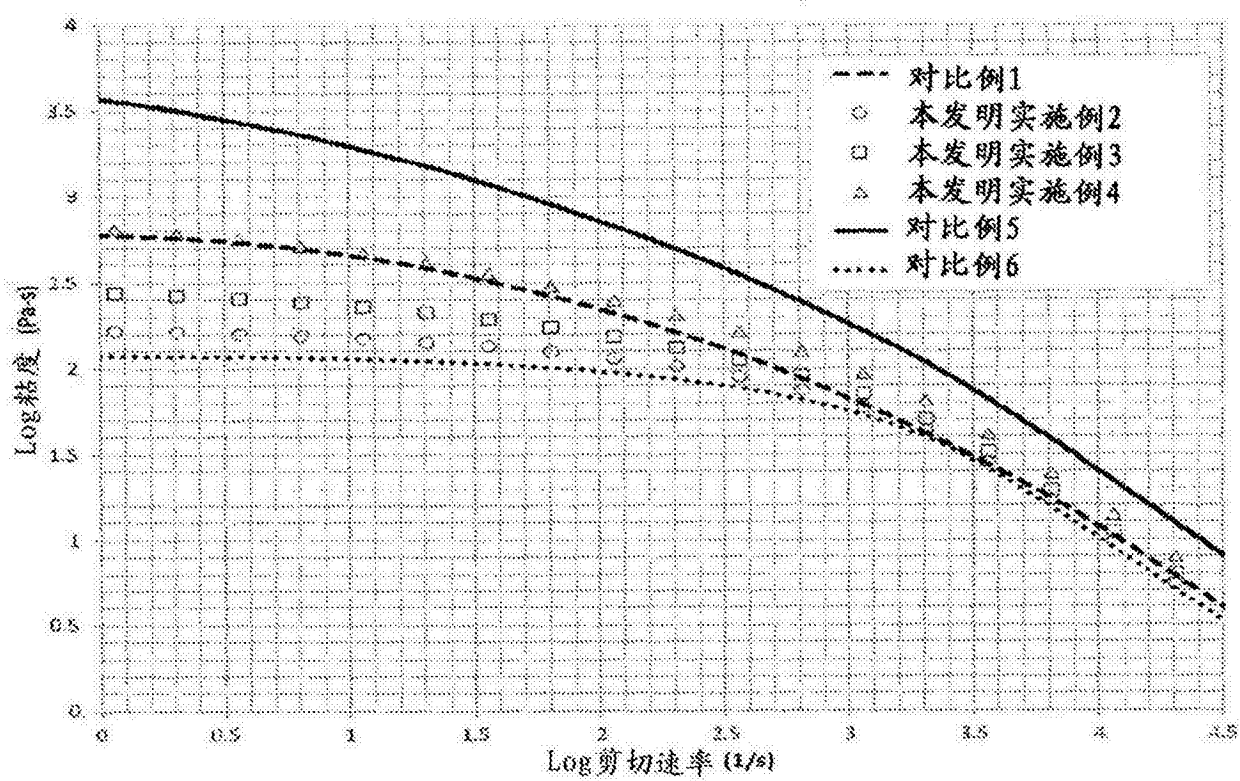


图1

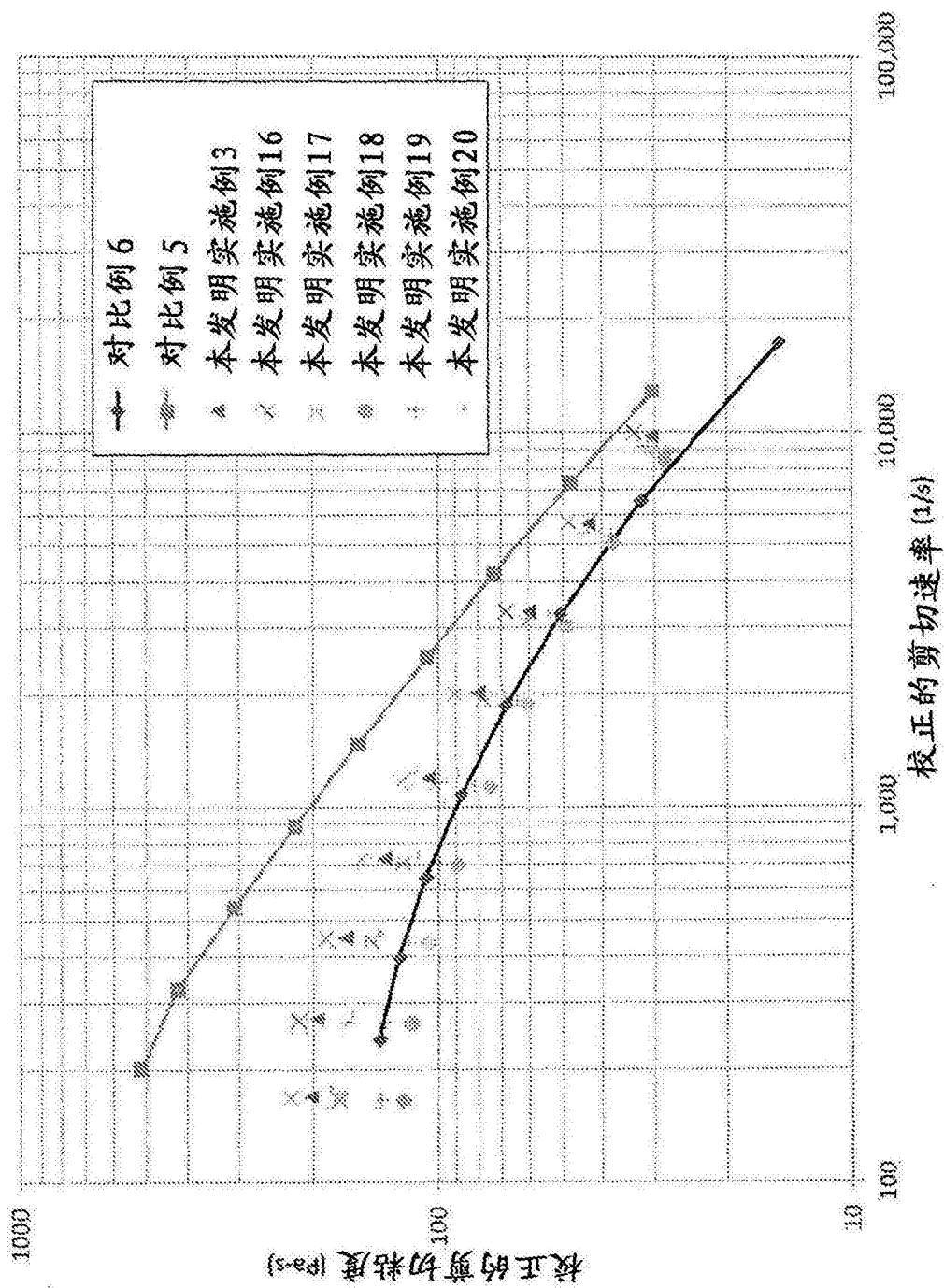


图2

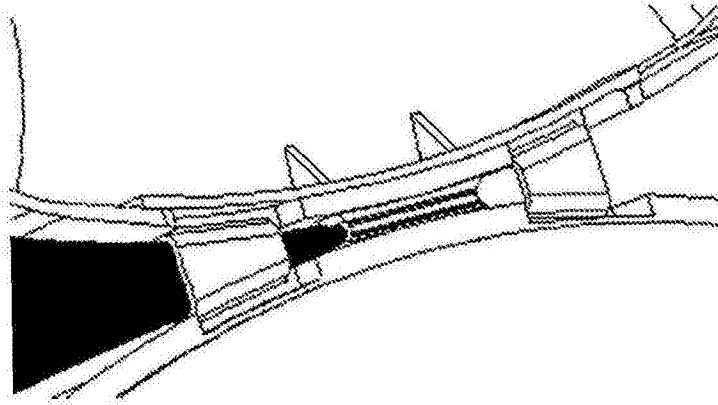


图3

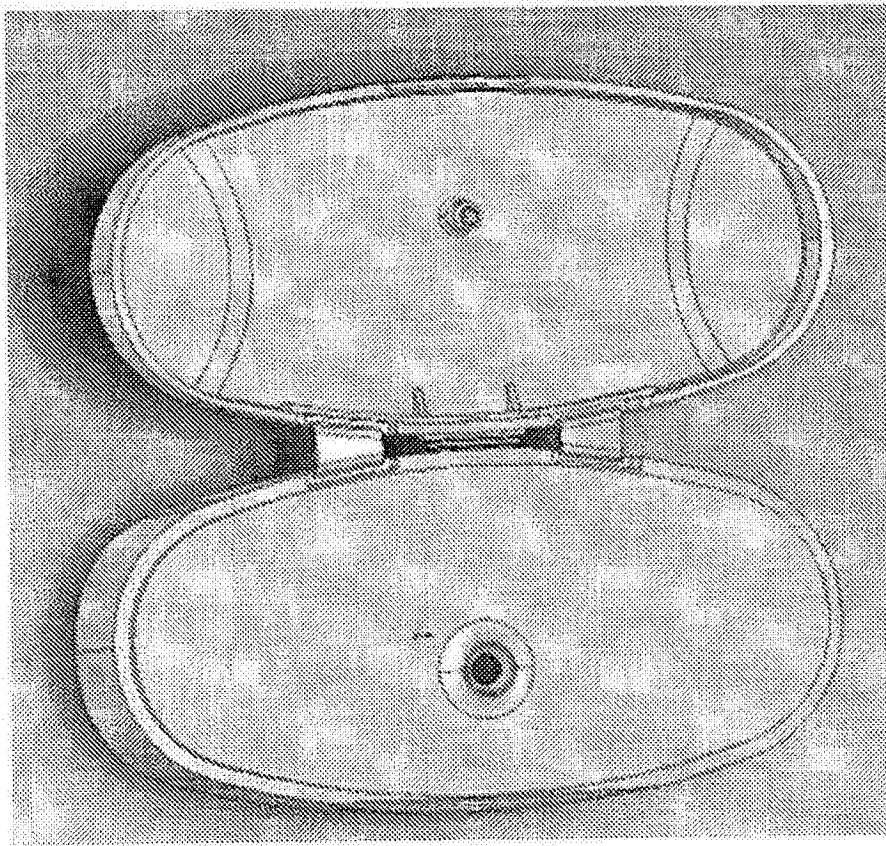


图4

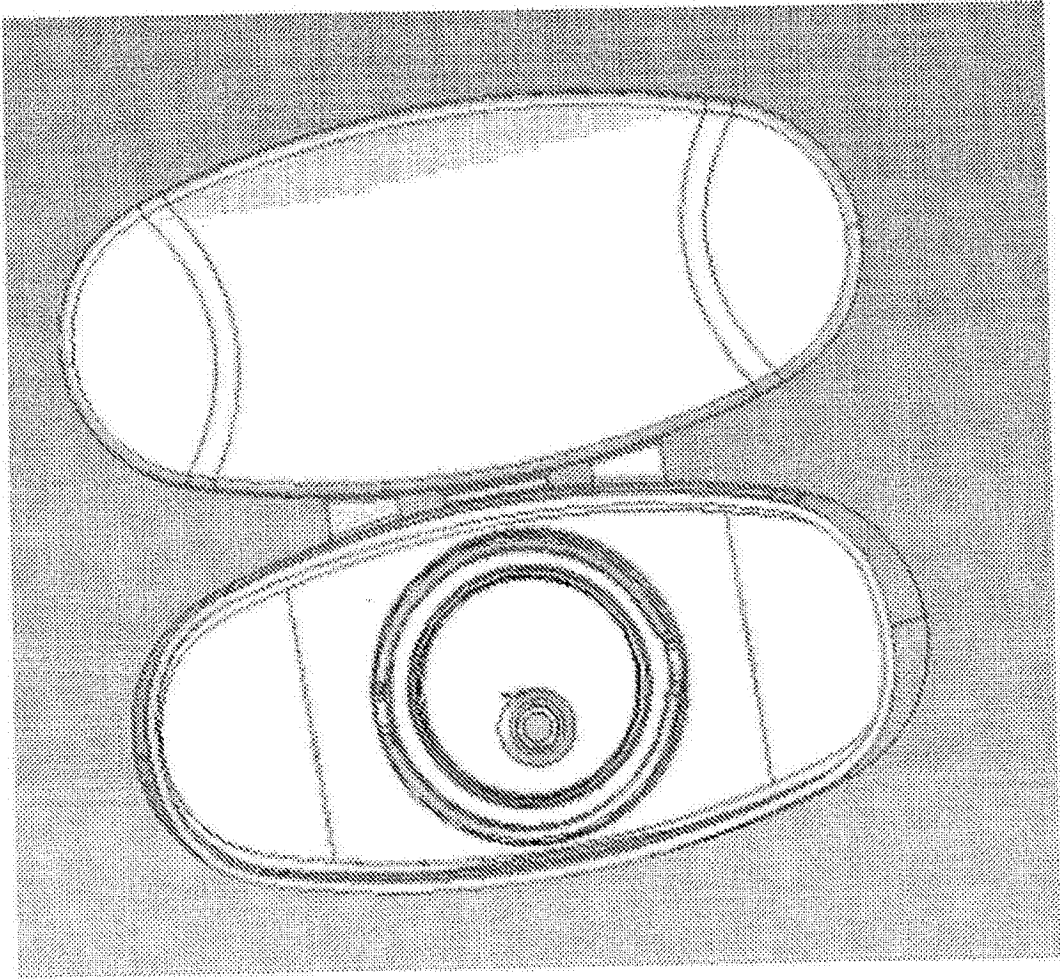


图5

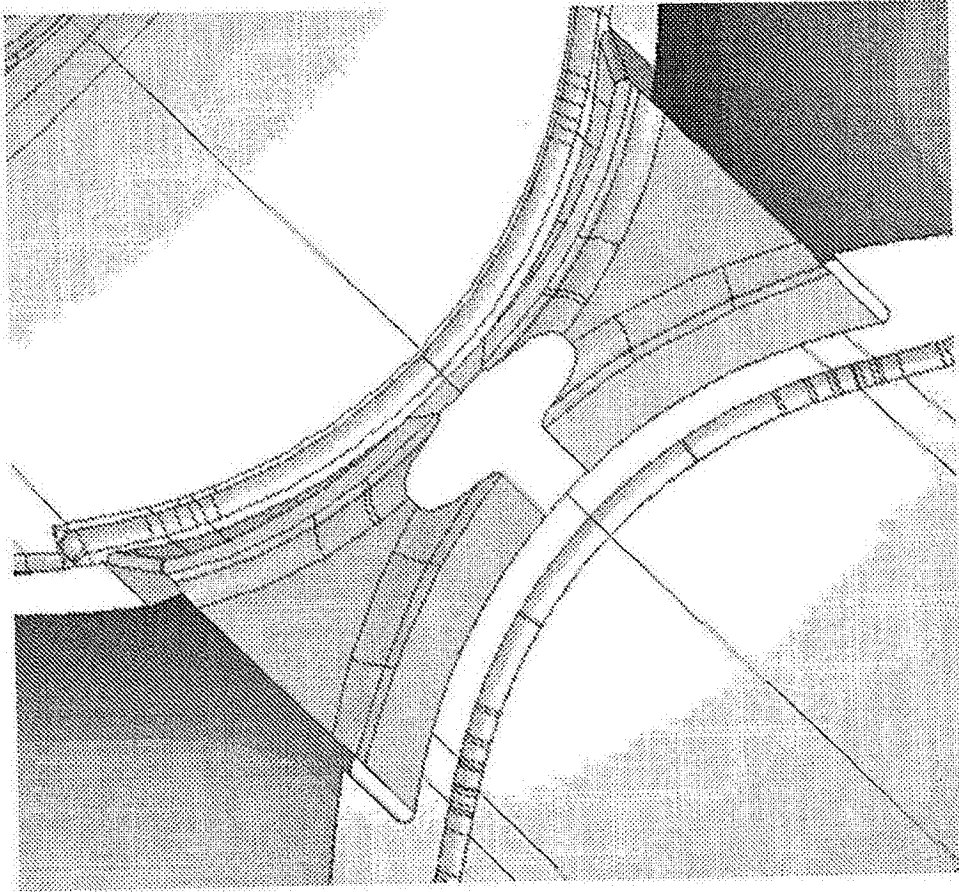


图6

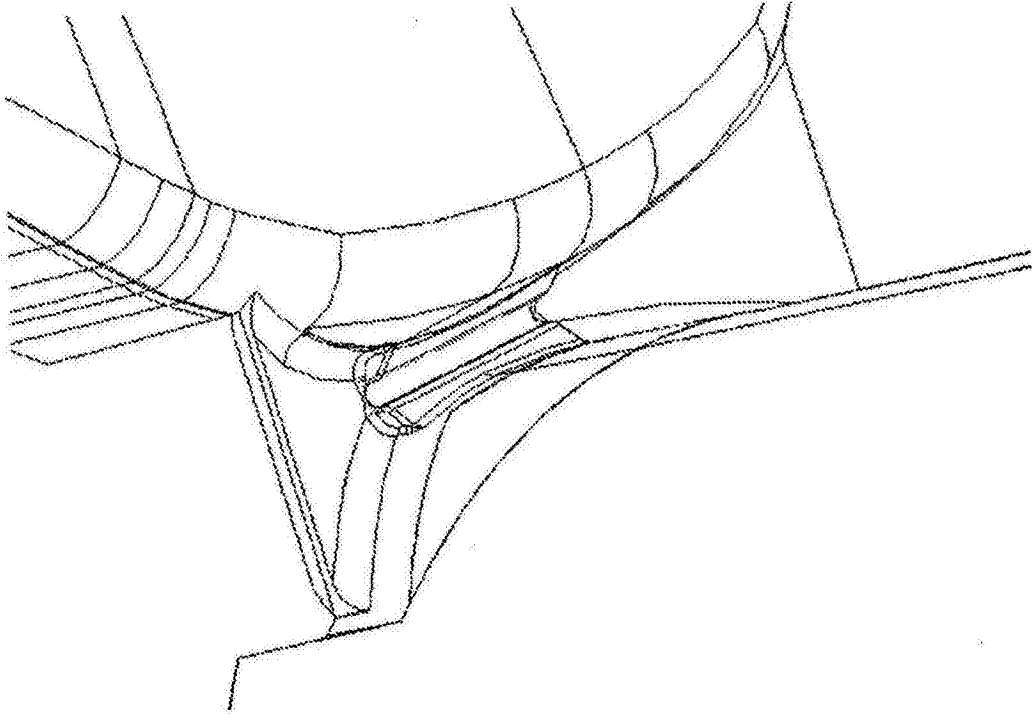


图7

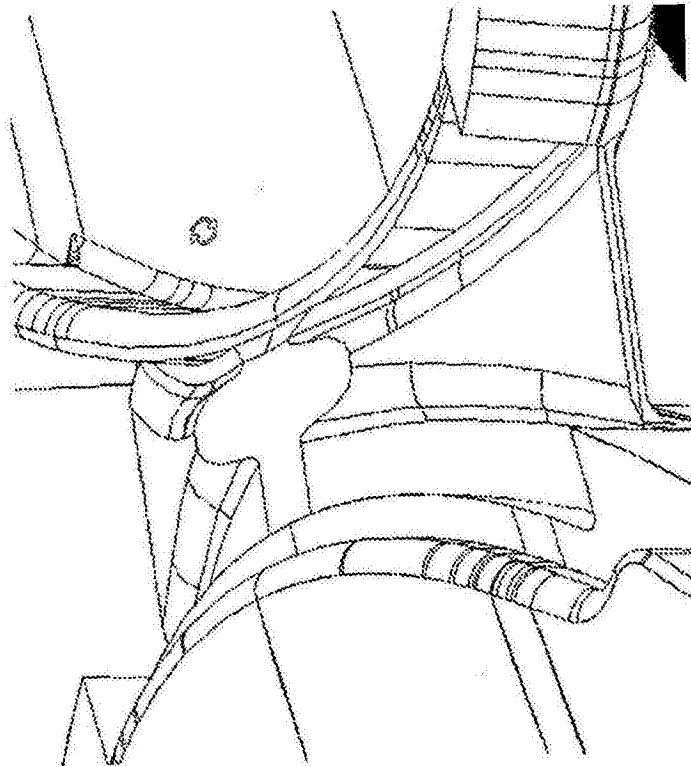


图8

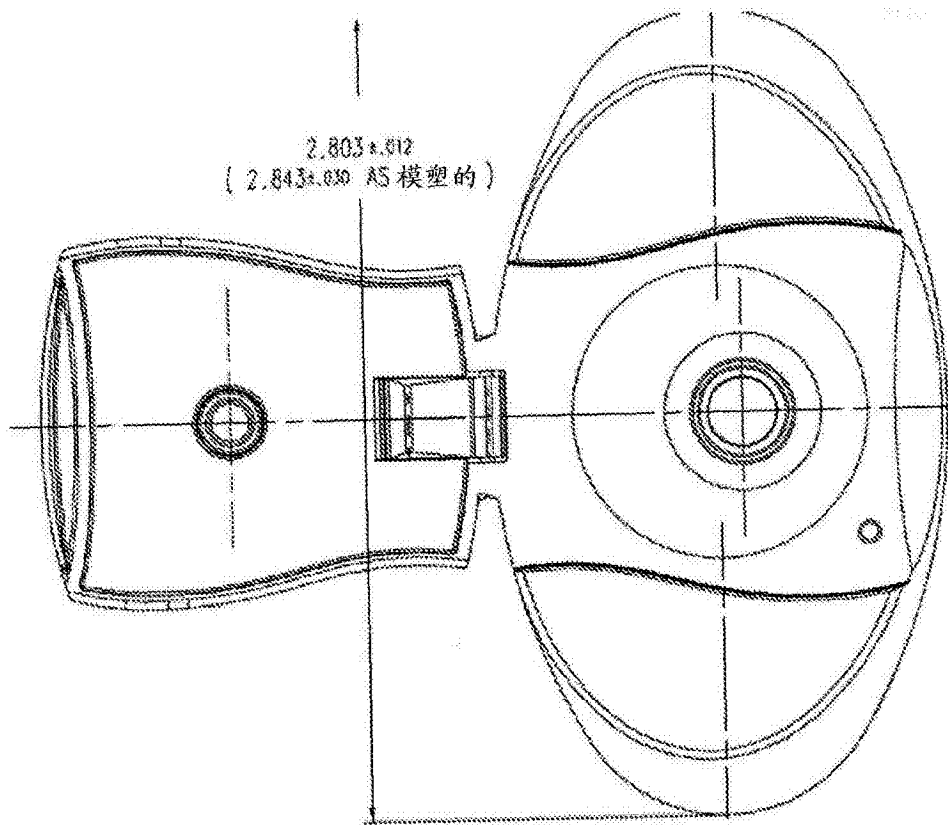


图9

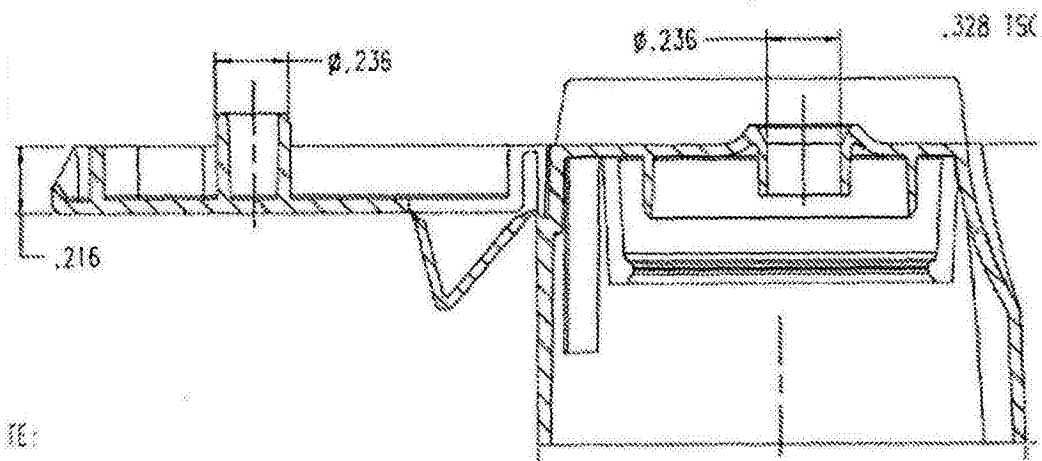
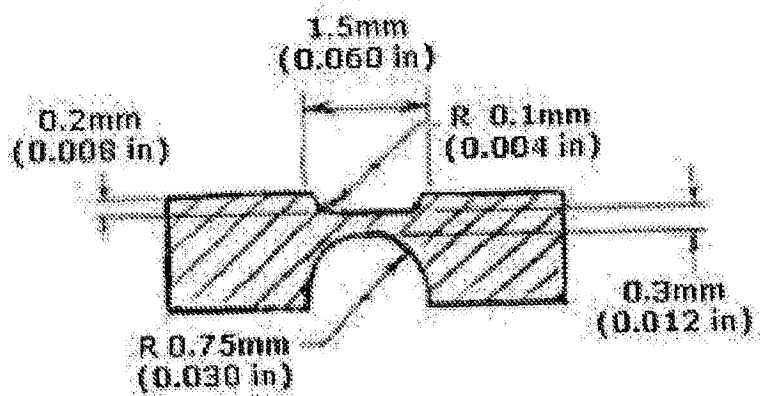


图10



对于聚丙烯和聚乙烯的活铰链设计

图11

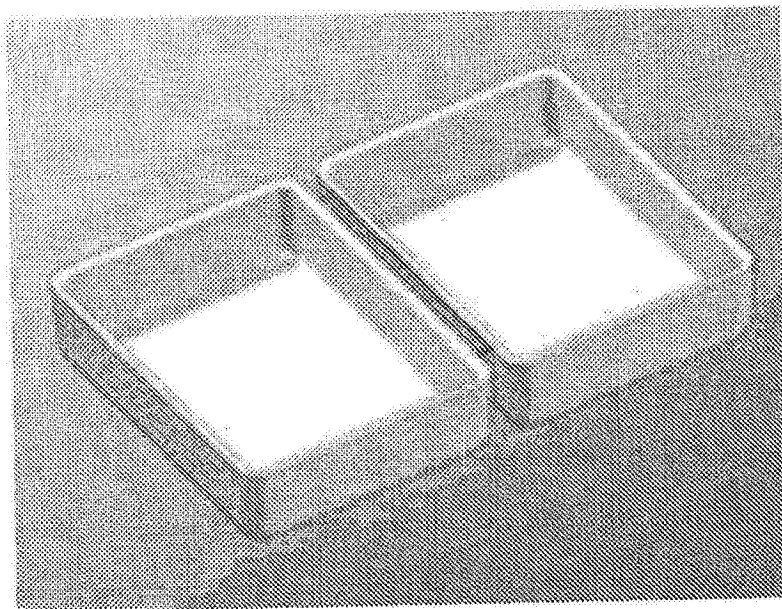


图12

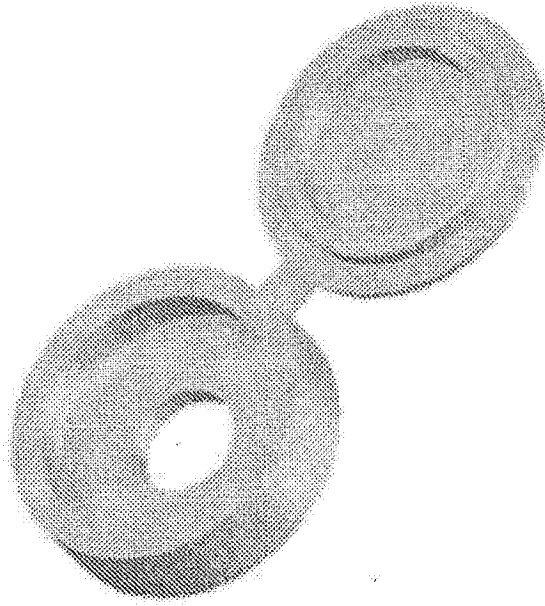


图13