[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
B29D 23/20 (2006.01)
B29C 45/36 (2006.01)
B65D 35/08 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01808827.9

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1321804C

[22] 申请日 2001.3.16 [21] 申请号 01808827.9
[30] 优先权
[32] 2000. 3.17 [33] FR [31] 00/03469
[86] 国际申请 PCT/FR2001/000800 2001.3.16
[87] 国际公布 WO2001/068355 法 2001.9.20
[85] 进入国家阶段日期 2002.10.30
[73] 专利权人 CEP 工业公司
地址 法国圣－雷米苏尔杜罗列
[72] 发明人 G·达姆布利康特
[56] 参考文献
EP856554 1998.8.5
审查员 周勇毅

[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
代理人 蔡胜有

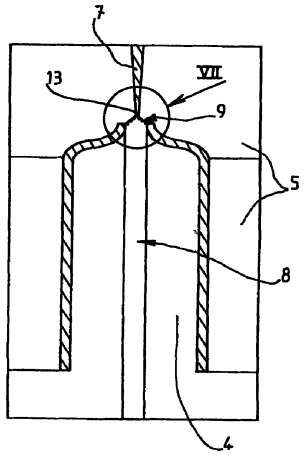
权利要求书 4 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称

耐应力开裂和不渗水汽的软管

[57] 摘要

本发明涉及一种管，包括由 C_4～C_{10}线性乙烯－烯烃共聚物或 C_4～C_{10}线性乙烯－烯烃共聚物和混合物制成，其熔融指数在 3～10g/min 之间，并且密度在 0.880g/cm^3～0.935g/cm^{3}之间。套筒的中间高度处的壁厚在 0.30～10mm 之间，并且长度在 40～200mm 之间。而且，套筒和分布头在注射模具中一次注射成型。本发明可用于制备管状包装。



1、一种由套筒和分布头组成的管，其特征在于：

－其管壁由乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物的混合物制成，根据 ISO1133 标准测量，其流动指数（MFI）在 3～10g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，且其密度在 0.880～0.935g/cm^3 之间，

－套筒长度在 40～200mm 之间，其中间高度处的壁厚在 0.30～1.00mm 之间，

－套筒和分布头在注射模具中一次注射成型，所述模具具有模腔镶块（5）和嵌件（4），所述嵌件具有中心部件（8），该部件的自由上端（9）在管注射成型期间，位于模腔镶块（5）的中心，由此得到具有柔性、耐应力开裂和水汽不渗透的管。

2、根据权利要求 1 的管，其特征在于，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物的混合物是乙烯－线性 C_{4-5} 烯烃共聚物的混合物或者是乙烯－线性 C_{6-10} 烯烃共聚物的混合物。

3、根据权利要求 1 或 2 的管，其特征在于，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物是乙烯－辛烯共聚物。

4、根据上述任一项权利要求的管，其特征在于，嵌件（4）的自由上端（9）有料道（10）。

5、根据权利要求 4 的管，其特征在于，所述上端（9）为凹角锥形，并且在料道（10）和模腔镶块（5）的垂直轴之间的α角小于 90 度。

6、根据权利要求 4 或 5 的管，其特征在于，在料道（10）与管头的端件的连接区域（A）处，料道（10）的总宽度至少为该端件周长的 15％。

7、根据权利要求 4～6 中任一项的管，其特征在于，料道（10）的宽度沿离心半径方向由注射点（13）向其与管头端件的连接点（A）处增大。

8、根据权利要求 4～7 中任一项的管，其特征在于，分布头的端件

具有环形区域，该区域在料道（10）与管头端件的连接区域（A）之外收缩变窄。

9、根据上述任一项权利要求的管，其特征在于，注射模具嵌件的中心部件（8）是可移动的，在将可移动部件（8）移动回正比于期望壁厚的距离后，注射管头的上壁。

10、根据上述任一项权利要求的管，其特征在于，乙烯－线性 $C_{4\sim10}$ 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 5～10g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，并且为了获得改进柔性的管，作为筒长度的函数，在套筒的中间高度处的壁厚位于图 2 所示的曲线上，＋或－0.05mm。

11、根据权利要求 1～9 中任一项的管，其特征在于，乙烯－线性 $C_{4\sim10}$ 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 3～6.5g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，并且为了获得改进抗应力开裂的管，特别是存在有表面活性剂产品时，作为套筒长度的函数，套筒的中间高度处的壁厚位于图 3 所示的曲线上，＋或－0.05mm。

12、根据上述任一项权利要求的管，其特征在于，为了获得改进柔性的管，乙烯－线性 $C_{4\sim10}$ 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度在 0.880～0.920g/cm^3（含端值，以下范围均含端值）之间。

13、根据权利要求 12 的管，其特征在于，套筒的长度大于或等于 75mm。

14、根据权利要求 10 或 12 的管，其特征在于，乙烯－线性 $C_{4\sim10}$ 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 5～10g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，并且乙烯－线性 $C_{4\sim10}$ 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间。

15、根据权利要求 12 的管，其特征在于，管壁是由流动指数在 5～6g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，密度等于 0.919g/cm^3 的乙烯－辛烯共聚物制成的。

16、根据权利要求 1～11 中任一项的管，其特征在于，为了获得水汽不渗透性得到增强并具有最佳化的作为套筒中间高度处的壁厚和长度的

函数的柔性的管，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度为：

－对于套筒中间高度处的壁厚接近 0.45mm 的而言，其密度在 0.925～0.935g/cm^3（含端值，以下范围均含端值）之间，

－对于套筒中间高度处的壁厚接近 0.60mm 的而言，其密度在 0.920～0.930g/cm^3 之间，

－对于套筒中间高度处的壁厚接近 0.75mm 的而言，其密度在 0.915～0.925g/cm^3 之间。

17、根据权利要求 16 的管，其特征在于，管壁是由下述混合物制成的：

a)密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物，和

b)密度在 0.920～0.935g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物。

18、根据权利要求 17 的管，其特征在于，为了使得到的管同时具有改进的抗应力开裂性并具有增强的水汽不渗透性和最佳的作为套筒中间高度处的壁厚和套筒长度的函数的柔韧性，管壁由下述混合物制成：

a)流动指数在 3～6.5g/10min（含端值，以下范围均含端值）之间，密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和

b)流动指数在 3～6.5g/10min 之间，密度在 0.920～0.935g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

19、根据权利要求 18 的管，其特征在于，管壁由下述混合物制成：

a)流动指数在 5～6g/10min 之间，密度等于 0.919g/cm^3，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和

b)流动指数在 3～4g/10min 之间，密度等于 0.935g/cm^3，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

20、根据权利要求 19 的管，其特征在于，每种乙烯－辛烯共聚物各占所述混合物的 50wt%。

21、根据权利要求 18 的管，其特征在于，管壁由下述混合物制成:

a)流动指数在 3～5g/10min 之间，密度等于 0.915g/cm^3，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和

b)流动指数在 3～4g/10min 之间，密度等于 0.935g/cm^3，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

22、根据权利要求 1 的管，其特征在于，所述流动指数在 3.5-9g/10min 之间。

23、根据权利要求 1 的管，其特征在于，所述密度在 0.900-0.930g/cm^3 之间。

24、根据权利要求 1 的管，其特征在于，所述套管中间高度处的壁厚在 0.35-0.95mm 之间。

25、根据权利要求 6 的管，其特征在于，料道（10）的总宽度大于该端件周长的 25%。

26、根据权利要求 10 的管，其特征在于，所述流动指数在 5-9g/10min 之间。

27、根据权利要求 11 的管，其特征在于，所述流动指数在 3.5-6.5g/10min 之间。

28、根据权利要求 12 的管，其特征在于，所述密度在 0.900-0.920g/cm^3 之间。

29、根据权利要求 14 的管，其特征在于，所述流动指数在 5-9g/10min 之间。

耐应力开裂和不渗水汽的软管

本发明涉及一种包装，特别是一种软管，它抗应力开裂并且不渗水汽。

糊状物质，例如牙膏，药品，化妆品，食品，卫生品，牙粉，洗涤用品，脂类产品，油脂，胶粘剂和胶水等通常被盛放在管状包装容器中。这些管是由圆形，椭圆形或其它形状具有恒定截面的管体组成的。该管体（在下面称为“套筒”）具有通常由热熔封闭的第一末端和与其相对设置，为了形成头部以分发盛放在套筒中产品的第二末端。分布头配有螺纹，圆头或其它封闭装置，属于标准的盖，工作盖(service cap)或其它类型的。

为了能从管中取出产品，消费者会挤压套筒的管壁，当管子倒空时，其管壁承受了极大的变形和折叠。

因此，管的套筒必须要由柔性材料来生产。该材料也必须是热熔的。为了与包装在管中的产品相容，其也必须是耐应力开裂和不渗水汽的。

当前，符合所有这些标准的管通常是通过将由注射生产的分布头和由挤出生产的套筒进行组装或双联模塑来制造的。另一种很少使用并且昂贵的方法是首先通过模腔的位移来形成套筒，之后注射头部，该方法称作注吹模塑。

EP0856554A 公开了一种抗应力开裂得到提高的注射包装，其壁是由热塑性混合物组成的，该热塑性混合物含有第一乙烯－C_4～C_5烯烃共聚物和第二乙烯－C_6～C_{10}烯烃共聚物。在该文献中指出这两种共聚物的混合物必须具有数量级为 10g/10min 的高流动指数（标准 ISO1133），为的是适合具有薄壁制品的注塑成型，而根据一般所要求的技术规范，使用 MFI 在10～20g/10min之间的乙烯－C_4～C_5烯烃共聚物的混合物是不耐应力开裂的。而且，该文献没有提及随着壁厚变化的管的柔性性能以及壁对水汽的不渗透性能。

本发明的目的是提供一种由注射法生产的管，该管在保持柔软的同时，既抗应力开裂又不渗水，然而根据现有技术，当这些性能同时需要时，它们与注射法是不相容的。

根据这一结果，本发明提出了由套筒和分布头组成的管，其特征在于，其壁是由乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物的混合物制成的，根据 ISO1133 标准测量的其流动指数（MFI）为 3～10g/10min（含端值），优选为 3.5～9g/10min（含端值），密度为 0.880～0.935g/cm^3（含端值），优选为 0.900～0.930g/cm^3（含端值），对于长度为 40～200mm（含端值，以下范围也含端值）的套筒来说，其中间高度处的壁厚为 0.30～1.00mm，优选为 0.35～0.95mm，并且为了获得耐应力开裂和不渗水汽的软管，其头部和套筒在模具中一次注射成型。

在本发明的一个优选实施方案中，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物的混合物是乙烯－线性 C_{4-5} 烯烃共聚物的混合物或者乙烯－线性 C_{6-10} 烯烃共聚物的混合物。

根据一特别优选的实施方案，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物是乙烯－辛烯共聚物。

优选管子的注射模具具有模腔 5 和模具嵌件 4，该嵌件有一中心部件 8，该部件的自由上端 9 有一料道 10，在管注射成型期间，中心部件 8 位于腔 5 的中心。

在优选实施方案中，所述上端 9 为凹角锥形，在料道 10 和腔 5 的垂直轴之间的α角要小于 90°。

在优选实施方案中，在料道与管头的端件的连接区域（A）处，料道 10 的总宽度至少为其端件周长的 15%，优选为大于 25%。

更优选为，料道 10 的宽度沿离心半径方向由注射点 13 向其与管头端件的连接点 A 处增大。

最优选为，分布头的端件具有环形区域，该区域窄于料道 10 与管头端件的连接区域 A。

在此种情况下，人们不希望将端件连接到管上，而是简单地将管制成包括端件的单独部件，注射模具嵌件的中心部件 8 是可移动的，在将

可移动部件移动回设定距离后，随着所希望的壁厚的变化，注射管头端件的上壁 6。

关于材料，一种选择乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 5～10g/10min 之间，优选在 5～9g/10min 之间，并且为了获得柔性改进的管，作为套筒长度＋或－0.05mm 的函数，套筒的中间高度处的壁厚示于图 2 的曲线上。

一种选择乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 3～6.5g/10min 之间，优选在 3.5～6.5g/10min 之间，并且为了获得抗应力开裂改进的管，特别是存在有表面活性剂的产品，作为套筒长度＋或－0.05mm 的函数，套筒的中间高度处的壁厚示于图 3 的曲线上。

在这些情况中，为了获得柔性得到改进的管，优选乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度在 0.880～0.920g/cm^3 之间，优选为 0.900～0.920g/cm^3。

特别是当套筒的长度大于或等于 75mm 时，是最为合适的。

更优选乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数在 5～10g/10min 之间，优选在 5～9g/10min 之间，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度在 0.900～0.920g/cm^3。

最优选，管壁是由流动指数在 5～6g/10min 之间，密度等于 0.919g/cm^3 的乙烯－辛烯共聚物制成。

根据另一实施方案，为了获得水汽不渗透性得到增强的管，对于套筒中间高度处的壁厚接近 0.45mm 的而言，乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度在 0.925～0.935g/cm^3 之间，对于套筒中间高度处壁厚接近 0.60mm 的而言，其密度在 0.920～0.930g/cm^3 之间，对于套筒中间高度处的壁厚接近 0.75mm 的而言，其密度在 0.915～0.925g/cm^3 之间。

在此情况下，为了使得到的管随着套筒中间高度处壁厚的变化具有增强的水汽不渗透性和最佳的柔韧性，优选壁是由下述混合物制成的：a)密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物，和 b)密度在 0.920～0.935g/cm^3 之间，

相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物。

为了使得到的管随着套筒中间高度处壁厚和套筒长度的变化具有增强的水汽不渗透性和最佳的柔韧性，优选壁是下述的混合物：a)流动指数在 3～6.5g/10min 之间，密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和 b)流动指数在 3～6.5g/10min 之间，密度在 0.920～0.935g/cm^3 之间，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

更优选壁是下述的混合物：a)流动指数在 5～6g/10min 之间，密度等于 0.919g/cm^3，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和 b)流动指数在 3～4g/10min 之间，密度等于 0.935g/cm^3，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

最优选，每种乙烯－辛烯共聚物各占所述混合物的 50wt%。

在另一实施方案中，为了在管壁柔韧性损失较小的情况下，使抗应力开裂和不渗水性能最佳化，管壁可由下述混合物制成：a)流动指数在 3～5g/10min 之间，密度等于 0.915g/cm^3，相对于混合物的总重量为 33～67wt%的乙烯－辛烯共聚物，和 b)流动指数在 3～4g/10min 之间，密度等于 0.935g/cm^3，相对于混合物的总重量为 67～33wt%的乙烯－辛烯共聚物。

在参照附图阅读了下面的解释后可更好的理解本发明并且本发明的其它目的和优点也将变得更加清楚。

图 1 是根据所需管的特定性能，以图解的方式表示的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数和密度的选择区域。

图 2 以曲线的形式表示了为了获得改进柔性的管，当管壁是由流动指数在 5～10g/10min 之间，优选在 5～9g/10min 之间的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物制成时，所选套筒中间高度处的壁厚为套筒长度的函数。

图 3 以曲线的形式表示了为了获得抗应力开裂得到改进的管，特别是对于存在有表面活性剂的产品，当管壁是由流动指数在 3～6.5g/10min 之间，优选在 3.5～6.5g/10min 之间的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这

些共聚物的混合物制成时，所选套筒中间高度处的壁厚是套筒长度的函数。

图 4 表示的是现有技术的模具，它可用于注射本发明的管。

图 5 表示的是现有技术的模具，它优选用于注射本发明的管。

图 6 图示了用图 5 的模具注射本发明的管期间的流动图。

图 7 是图 5 中 VII 部分的放大图。

图 8 是模具头部的透视图，它最优选用于注射成型本发明的管。

图 9 是以图 8 的 IX-IX 为轴的截面图。

图 10 是图 7 所示模具移动部分的上部 9 的顶视图。

通常管是由具有恒定截面，如圆形，椭圆形或其它形状的套筒组成的，在用糊状产品填满管后，其一端通过热熔密封，而在另一端，管形成一分布头用以排出套筒中所包容的产品。

管的容量是其基本特征，特别是在管具有恒定的圆形截面的情况下，容量是由套筒的长度和直径决定的，也就是说是由套筒的长度和其圆形截面的直径决定的。

在市场上普遍提供的容量为 2～500mL。在市场上普遍见到的套筒长度和其直径的比为 2.5～6，优选为 4。

本发明优选用于市场上实际使用的规格，因此其也符合 2.5～6，优选为 4 的套筒长度与直径的比。

根据管的容量以及管的套筒长度/直径的比，套筒的长度可为 40～200mm。

管的套筒在抗应力开裂的同时还必须要不渗水汽并且要柔软。

应力开裂或“应力断裂”是聚合物上的表面活性剂产物的一种物理化学侵蚀现象。这种现象是由于在聚合物中形成的微裂纹造成的，其可不断发展直至管壁破裂。这种破裂的危险在热熔端的附近是很大的。

在管中盛放的产品量会和表面活性剂一起改变其程度，因此它也会引起包封的开裂或破裂。

为了描绘材料的耐应力开裂特性，所得的管按下述方式进行测试:

将管填满浓度为 0.3%的表面活性剂溶液，例如 Igepal CO 630 或乙

氧基化的壬基苯酚在蒸馏水中的溶液，并通过热挤压在端部进行熔融。管放在55℃的烘箱中24小时。从烘箱中取出管，根据订货人的规格要求施加2~4.5巴的压力2~10秒钟。这样从烘箱中出来的管就不会在熔融部分处有任何泄漏或开裂或管壁的龟裂。

盛放在柔性包封中的产品量也可用水改变其水平。

当前，特别是在化妆品领域，被包装的产品由朝着水基乳液发展的趋势。因此为了防止水分通过软管壁蒸发而造成重量过分的损失，从而改进包装在管中面霜的“糊状”特性，这些产品的包装必须越来越严格的符合不渗水汽的标准。而且，渗水性的测量是以通过蒸发造成面霜重量损失相对于管中含有面霜的初始重量的比率来进行的。因此，重量损失比同时取决于对水的孔隙度和蒸发表面积间的比，也就是说，套筒的表面积和盛放在管中面霜的体积。

不渗水性的试验包括：将预先装满产品，要被测试和熔融的管放在温度为45~55℃（取决于试验）的烘箱中2~8周（这取决于所进行的试验）。

根据面霜的特性，管的大小，盛放在管中面霜的体积以及技术规范所要求的阻挡效果，重量的损失在最小限度的情况下必须小于2%，3%，5%或8%。

例如，在直径19的管中5克面霜的损失量为3%，其表示水分的蒸发量为0.15克。因此，在管处于45℃的烘箱中8周是一种极端限定性的试验。

通常试验的难度会随管尺寸的减小而增加：当管的容量降低时，由套筒构成的蒸发表面积与盛放在管中面霜的体积比会增加。

同样，当管仅部分填充时，试验的难度也会增加。这样的条件也有助于增加蒸发的表面积相对于面霜体积的比。

总之，蒸发是与套筒的表面积成比例的，小容量尤其是部分填充的管的重量损失比例是更大的。

最后，为了使盛放在套筒中的糊状产品通过使用者在管壁上简单的施加压力就排空，管的套筒必须是柔软的。

壁的柔韧性是与其厚度以及热塑性材料的密度成反比的。

在传统的挤出方法中，材料以稳定的热力学流动通过模头挤出，所形成的管状套筒从模头中挤出并以从模头出来时的形状有节奏的前进。因此，这项技术可处理 MFI 小于 1 或接近 1g/10min 的极其粘的材料，该材料在薄壁，例如 0.30～0.50mm 的情况下非常耐应力开裂，相应地可使用例如接近 0.950g/cm^3 的高密度材料，它对水汽有很强的阻挡作用，同时由于其壁薄还可使其柔韧性保持在可接受的范围内。

相反，在注射法中，壁的厚度是套筒长度的函数。实际上，从材料注射点出来的材料必须要经过模具内部的通道以确保模具的填充。在经过其内部时，冷却模具，如果材料太粘，壁太薄，或如果模具中流道的长度（套筒的长度）太长的话，材料会改变状态（熔融态中的流变学）并且会由于超过其限定的剪切速度或限定的温度而发生降解。

根据相容性的要求，为了获得抗应力开裂，需要使用粘性的材料（低流动指数），这样为了使材料可注射，就必须增加壁的厚度，而这有助于壁的变硬。

而且，共聚物的密度对可注射性没有明显的影响，但对壁的柔韧性有着决定性的影响。例如，如果壁的厚度为 0.6mm 的话，同样等级（如例 6）的两种乙烯－辛烯共聚物会形成密度为 0.950g/cm^3 的硬壁而在密度为 0.900g/cm^3 时形成很软的壁。

因此，人们发现在需要加工 MFI 等于 10g/10min 或更高的流体材料或者在需要利用厚壁的注射法间存在着矛盾，其中所述的流体材料会不抗应力开裂或抗应力开裂很差，而对于厚壁如果人们使用足够密实的材料来确保管的不渗水性的话，厚度又会使人们不能接受管的硬度。

对于 40～200mm 的套筒长度而言，人们需要管壁同时具有柔软，抗应力开裂以及不渗水性，但除了在注射期间由于超过其限度的剪切速度和/或超过其限度的温度所造成的无法挽回的材料降解外，要形成这样一种管，到目前为止还没有找到已知的材料和注射该材料的方法。

因此，本发明可通过注射法获得壁长为 40～200mm 的薄壁并使配制的材料同时具有良好的柔韧性，抗应力开裂和不渗水性等性能，壁的厚

度会随套筒的长度相应地增加，壁要足够的厚以注射非常粘的材料，从而保证其抗应力开裂，配制材料的密度要保证壁不渗水汽，在考虑其厚度和配制材料的密度的同时，要使壁保持可接受的柔韧性，在注射期间不存在由于超过其限度剪切速度或限度温度造成的无法挽回的降解的情况下注射该材料。

与现有技术的推测相反，人们发现乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或乙烯－线性C_4～C_{10}烯烃共聚物的混合物的流动指数(MFI)(根据ISO 1133标准测量的)为3～10g/10min，优选为3.5～9g/10min，密度为0.880～0.935g/cm^3，也就是说，当共聚物或这些共聚物的混合物的流动指数和密度处于图 1 所示的白色区域[a,b,c,d]时，为了形成套筒壁厚在 0.30～1.0mm之间，优选在0.35～0.95mm之间，套筒长度为40～200mm的管，在没有由于超过其限度的剪切速度和/或超过其限度温度造成损害的情况下，对该材料进行注射。

实际上，正如图 1 所示，当乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的 MFI 小于 3 时，为了保持管的柔韧性，材料就不能再注射了，因为在套筒的流道(长度/厚度比)内会超过限定的剪切速度。同样，当乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的MFI 大于 10 时，所得管的抗应力开裂性能是不令人满意的。

同样，当乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度小于 0.880g/cm^3 时，所得管的水汽渗透性会增强。而如果乙烯－线性C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物的密度大于 0.935g/cm^3 时，为使材料可注射，所需的重量厚度为0.30～1.00mm，优选为0.35～0.95mm，所得管的硬度会过分增强。

换句话说，为了在单一的注射操作中获得由注射法制造的管，该管具有由前述规格限定的水汽渗透性和抗应力开裂性，以及通过使用者简单的挤压就可排空产品的柔韧性和通过使用当前所谓的“热空气”或“加热夹子”法而熔融的能力，该管必须由乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物的混合物组成，其流动指数为 3～10g/10min，密度为 0.880～0.935g/cm^3。优选乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共

聚物或乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物的混合物的流动指数为 3.5～9g/10min，密度为 0.900～0.930。

当使用这些共聚物的混合物时，优选使用乙烯－线性 C_4～C_5 烯烃共聚物的混合物或者乙烯－线性 C_6～C_{10} 烯烃共聚物的混合物。实际上，人们应避免使用由不同分子结构形成的混合物，由该混合物形成的注射管是成分不均匀的，因而与混合物的希望特性是不一致的。

在这方面，当材料是由两种共聚物的混合物组成时，要优选选择在烯烃中具有相同碳数的乙烯－线性烯烃共聚物混合物。

最优选，对于限定的流动指数，要选择其分子具有高碳数共聚物或这些共聚物的混合物，这有助于改进抗应力开裂性能。

而且，通过选择材料的流动指数，密度和壁厚，就可使制造的管具有特定的性能，例如较高的柔韧性，特别高的不渗水汽性，改进的抗应力开裂性，它们会随面霜的性能，管的大小，填充水平以及相容性的要求而变化。

当然，壁的厚度必须随套筒长度的变化来调整，因为管是通过注射法在单一的操作中生产的。

在这里提及的壁厚是沿套筒壁的长度方向上的平均壁厚。一般该平均厚度是在所得管套筒的中间高度处测量的。

因此，为了达到通过减小其厚度来优化壁的柔韧性的目的，一种组合物是使乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物混合物，其流动指数为 5～10g/10min，优选为 5～9g/10min。

管壁的最小厚度是由套筒的长度和所用材料的流动指数决定的，现已发现乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物混合物的流动指数为 5～10g/10min，优选为 5～9g/10min，也就是说，要具有相对高的流动指数，套筒壁的平均厚度随所需套筒长度的变化按图 2 所示的曲线进行选择。因此，套筒的平均厚度倾向于下述附近区域的下限:

-对于套筒长度接近 60mm 的为 0.45mm;

-对于套筒长度接近 90mm 的为 0.60mm;

-对于套筒长度接近 120mm 的为 0.75mm;

-对于套筒长度接近 150mm 的为 0.85mm;

-对于套筒长度接近 200mm 的为 0.95mm。

这一选择对于大管或高密度材料是特别重要的，因为通过厚度（由流动长度引起的）或通过材料密度可使施加的硬度最小化。

另一方面，在包装的面霜含有高表面活性剂或者在管的低容量带来高重量损失比的情况下，优选配制为使乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物混合物的流动指数为 3～6.5g/10min，优选为 3.5～6.5g/10min，这迫使其要增加壁的厚度。在此情况下，为了使管的柔韧性最佳化，套筒的平均壁厚随所需套筒长度的变化必须按图 3 所示的曲线进行选择。因此，套筒的平均厚度倾向于下述附近区域的下限:

-对于套筒长度接近 60mm 的为 0.55mm;

-对于套筒长度接近 90mm 的为 0.70mm;

-对于套筒长度接近 120mm 的为 0.83mm;

-对于套筒长度接近 150mm 的为 0.90mm;

-对于套筒长度接近 200mm 的为 1.00mm。

在图 2 和图 3 以及前面以+/-0.05mm 给出了套筒中间高度处的壁厚值。

为了使管非常柔软，当不渗透性很小或蒸发表面积与体积的比合适时，例如对于套筒长度大于或等于 75mm 的管而言，一种配制是使乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物混合物的密度为 0.880～0.920g/cm^3，优选为 0.900～0.920g/cm^3。

如果管是由 MFI 在 5～10g/10min 之间，优选在 5～9g/10min 之间，密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间的乙烯－线性 C_{4-10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物注出时，它会更柔软，这样对于给定的套筒长度可使人们选择最小的壁厚。

这种方法特别优选的实例是流动指数在 5～6 之间，密度等于 0.919g/cm^3 的乙烯－辛烯共聚物，例如，Dowlex 2035E。

相反，当要使生产管的不渗水性最佳，同时又保持其可接受的柔韧性时，对于套筒平均壁厚接近 0.45mm 的要选择密度在 0.925～0.935g/cm^3

之间的乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物，对于套筒平均壁厚接近 0.60mm 的要选择密度在 0.920～0.930g/cm^3 之间的乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物，对于套筒平均壁厚为 0.75mm 的要选择密度在 0.915～0.925g/cm^3 之间的乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物或这些共聚物的混合物。

实际上当增加壁厚时，如果希望不管壁多厚均保持其壁的柔韧性恒定，适当的办法是减小所用材料的密度。

壁厚是与其长度相关的，由低密度材料生产的长度大的壁的渗透性的增强可通过改进蒸发表面积与所含面霜的体积比（这是由于管的尺寸增加引起的）以及通过将壁增厚来补偿。

通过这种方式，不管管的尺寸有多大，均可使壁获得恒定的、最佳的柔韧性，管中盛放面霜的重量损失比也可以被稳定下来。

本发明可特别用于生产对水有很强阻挡作用的管，因此其柔韧性会相应的降低。

单独使用乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物，未能得到所述流动指数和密度的特征，在此情况下，随着管所需性能和尺寸的变化，使用乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物的混合物可获得最佳的流动指数和密度。

例如，为了获得不渗水汽性能得到增强以及随套筒长度和平均壁厚变化而使其柔韧性最佳化的管，可使用相对于混合物的总重量为 33～67wt%，密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间的乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物和相对于混合物的总重量为 67～33wt%，密度在 0.920～0.935g/cm^3 之间的乙烯－线性 C_4～C_{10} 烯烃共聚物的混合物。混合物组份的调整可使人们对其密度进行调节，因而可随其厚度变化也就是说，间接随套筒长度的变化来稳定壁的柔韧性，孔隙度的增加可通过改进蒸发表面积与所含面霜的重量的比来补偿，这已在前面论述了。

更准确地说，为了使获得的管随套筒长度和其壁平均厚度的变化同时具有良好的抗应力开裂，良好的水汽的阻挡效果，最佳的柔韧性，优选使用相对于混合物总重量为 33～67wt%，流动指数在 3～6.5g/10min 之间，密度在 0.900～0.920g/cm^3 之间的乙烯－辛烯共聚物和相对于混合

物的总重量为 67～33wt%，流动指数在 3～6.5g/10min 之间，密度在 0.920～0.935g/cm^{3}之间的乙烯－辛烯共聚物的混合物，以相同的方式来调整混合物的组成从而随着壁的变化来稳定柔韧性。

例如，所要求的效果可通过使用相对于总重量为 33～67wt%，流动指数在 5～6g/10min 之间，密度为 0.919g/cm^{3}的 Dowlex2035E 和相对于总重量为 67～33wt%，流动指数在 3～4g/10min 之间，密度为 0.935g/cm^{3}的 DowlexNG2429 的混合物来实现。

更准确地说，50wt%的第一种共聚物与 50wt%的第二种共聚物的混合物是更优选的，因为该混合物可保证在每次注射中测量量的控制并且对于小尺寸的管可在重量损失和柔韧性之间获得最佳的平衡。因此，在柔韧性可接受的情况下为使管获得良好的抗应力开裂和良好的不渗水汽性，优选本发明的混合物含有一种混合物，该混合物含有上面提及的各 50wt%的乙烯－actene（辛烯）共聚物。

为了确保高表面活性产品的包装，材料的流动指数可减小到大于或等于 3（优选为 3.5）的极限之后优选使用由相对于混合物的总重量为 33～67wt%，流动指数在 3～4g/10min 之间，密度为 0.935g/cm^{3}的乙烯－线性 C_4～C_{10}烯烃共聚物和相对于混合物的总重量为 67～33wt%，流动指数在 5～6g/10min 之间，密度为 0.915g/cm^{3}的乙烯－线性 C_4～C_{10}烯烃共聚物的混合物组成的材料。在此情况下，还优选使用乙烯－辛烯共聚物。相应地，壁的柔韧性会随壁厚的增加成比例的减弱。

表 1 是实现本发明的实施例。这些实施例仅是对本发明的说明而不是对它的限制。特别是，在这些实施例中，所有的共聚物是乙烯－辛烯共聚物或乙烯－丁烯或乙烯－己烯共聚物。但已采用乙烯－线性 C_4～C_{10}烯烃共聚物进行了实验，结果类似，柔韧性，抗应力开裂以及水汽阻挡性可随流动指数，材料的密度以及壁厚的变化以相同的方式进行调整。

表 1 和图 1 给出了所用共聚物的特性和比例。

实施例号	所用共聚物的特性						所得管的特性	
	所使用的共聚物	烯烃中的碳数（类型）	wt%	密度	MFI g/10 min	混合物的密度 g/cm^3	所得的结果	使用
M1	Dowlex NG 2429	8	100	0.935	3-4	0.935	-很好的抗应力开裂 -很好的不渗水性 -在可接受限度下的硬度	-很好的抗应力开裂 -良好的不渗水性 -一般的柔韧性
M2	Dowlex NG 2429 Dowlex 2035E	8 8	67 33	0.935 0.919	3-4 5-6	0.930	-良好抗应力开裂 -良好的不渗水性 -一般的柔韧性	-良好抗应力开裂 -良好的不渗水性 -良好的柔韧性
M3	Dowlex NG2429 Dowlex 2035E	8 8	50 50	0.935 0.919	3-4 5-6	0.927	-具有阻挡作用和不渗透性得到改进的管 -优选小尺寸的管 -适合一般使用	-阻挡作用得到改进以及不渗透性得到改进的管 -优选小尺寸的管
M4	Dowlex NG2429 Dowlex 2035E	8 8	33 67	0.935 0.919	3-4 5-6	0.924	-阻挡作用得到改进，不渗透性得到改进以及可很好使用的管 -优选小尺寸的管	-阻挡作用得到改进以及不渗透性适度的管 -改进的适用性 -优选适当长度的管

M5	Dowlex NG2429 Stamilex 0.9-0.46	8 8	50 50	0.935 0.915	3-4 3.5-4.5	9.925	-良好的抗应力开裂 -良好的不渗水性 -良好的柔韧性	-良好的抗应力开裂 -适度的不渗水性 -很好的柔韧性
M6	Dowlex 2035E	8	100	0.919	5-6	0.919	-适度的抗应力开裂 -适度的不渗水性 -很大的柔韧性	-良好的抗应力开裂 -适度的不渗水性 -很好的柔韧性
M7	Exact 2M077 Dowlex 2035E	8 8	33 67	0.902 0.919	9-10 5-6	0.913	-良好的抗应力开裂 -适度的不渗水性 -很好的柔韧性	-阻挡作用得到改进和不渗透性适度的管 -改进的适用性 -优选适当长度的管
M8	Luflexen 18T-FA	4	100	0.918	3-4	0.918	-柔韧性改进的管 -用于所有的尺寸包括很长的管	-非常适用 -大容量的管 -用有限的重量损失或有限的使用期限管包装微弱表面活性的面霜
M9	BP LL6130	6	100	0.918	3-4	0.918	-柔韧性得到改进的管 -用于所有的尺寸包括很长的管	-柔韧性得到改进的管 -用于所有的尺寸包括很长的管

因此，正如前面所述，现已发现可制造出柔软的，不渗水汽的，抗应力开裂管的材料，该管完全可与不同参数，例如所用材料的流动指数和其密度等的变化相适应，而且壁厚的变化还取决于管的长度。在挤出法中使用的材料由于其流动指数太低，所以对于要同时获得壁的柔韧性和不渗水汽性来说，该材料不能注射由管体积决定的套筒长度以及在该方法中所用的壁厚。

另一方面，本发明的材料可在单一的操作中利用注射压力的极端条件注射成型头部和套筒，这可使得人们能把高粘度的材料注射成薄壁。通常的注射压力为 450～600 巴。对于在本发明中使用的高粘度材料来说，所用的注射压为 1250～2500 巴，这取决于套筒的长度，套筒的厚度和注射材料的粘度。

在现有技术中，管是在图 4 所示的模具中注射的，它由图 4 中的嵌件 4，图 4 中的阴模镶块 5 和与图 4 中的注射喷嘴 7 配合的喷嘴接收器 6 组成，也就是说，通过该通道，熔融的塑性材料就进入了由喷嘴接收器，阴模镶块和嵌件确定的模腔中。在将材料注射成管柔韧性所要求的壁厚所必须的很高注射压力的作用下，嵌件倾向于向阴模镶块弯曲。这样会导致壁厚的变化以及柔韧性的不同。更严重的是，在套筒注射期间，嵌件的偏心产生择优的材料流，择优的流体结合成“焊接线”，这些“焊接线”形成的区域抗应力开裂性不强。

因此，在没有任何材料补强的情况下，为了保持适用性和抗应力开裂性，对于管壁而言重要的是保持厚度恒定，包括在纵向上。

为获得这一结果，第一注射模具可为图 5 所示的类型。从图 5 可见，该模具具有中心部件 8，嵌件 4 的中心部件 8 有一自由端 9，其停在喷嘴接收器 6 的中心。

为了从中心注射点 13 向管的头部注射材料，在中央芯部 8 的自由端 9 处要产生径向料道。料道 10 可从图 7 中更加清楚地看到，图 7 是图 5 中 VII 部分的放大图。

但是，使用这项技术会在注射点和管头部间产生象料道数目一样多的许多套筒喂料点的不利情况。实际上，如图 6 所示，由三个流道 10 产生了三个独立的套筒料流，从而在图 6 中所示的套筒中产生三个独立的

材料 11 的片，这些片通过焊接线 12 连接在一起。

这些焊接线会造成套筒抗应力开裂的不足。而且，这些焊接线可能会在套筒上产生小平面，从而改变了管最初的形状，破坏了其表面，并且在某些情况下可能会在进行装饰时（丝网印刷法，贴标签，热标记），产生缺陷，从而影响了装饰的外观。

为了减少这些缺陷，本发明还提出了一种方法以使焊接线变纤细，同时在喷嘴接收器上保持嵌件所需的支撑。

现在将参照图 8 和 9 来描述该方法和模具。正如图 8 和 9 所示，该方法包括在料道 10 和管头间的连接点 A 处，将注射点 13 放在低于管头上部的平面上。

通过在料道 10 和管头间的连接点 A 处将注射点 13 放在低于管头顶部处的平面上，注射料流经过一个如图 9 中所示的α角小于 90°的路线。

由此，注射材料就会由连接点 A 撞击管头上部的侧壁（图 9 中的垂直部分），促进了由图 8 和图 10 中的箭头 15 所示的一个环状料流，从而使注射材料再次构成环流，并且使套筒上的焊接线变弱。因此，为了实现本发明的方法，所用的一种模具包括阴模镶块 5，具有中心部件 8 的固定嵌件 4，该中心部件 8 的自由上部 9 相对于嵌件而言为凹角锥形。

为了从径向注射槽和管头上部间的连接点促进材料环流的再次形成，对于根据图 10 所示在每个径向注射槽和管头上部间形成尽可能最宽的连接线是有利的。

一种比较有利的解决办法包括在连接点 A 处料道与管头上部连接的总宽度至少为管头上部周长的 15％。

再一种解决办法还包括使连接点处料道与管头上部连接的总宽度大于管头上部周长的 25％，其可进一步提高环形喂料，但是将减小喷嘴接收器处嵌件的支撑面积。

为了使喷嘴接收器处嵌件的支撑表面最大，同时使径向料道 10 与管头的连接 A 的总宽度最大，有利的是提供一种其宽度由注射点 13 向与管头的连接点 A 处增加的径向料道，如图 10 所示。

而且，还是为了促进材料环流的重新构成，有利的是在与径向料道的连接区域后，在管头上部的入口处，提供在端件的垂直侧上形成变狭

窄的环形区域 Z。

在径向料道和管壁的连接点 A 后，管头上部入口处形成的环形窄区增强了料流的环形铺展的效果，如图 10 所示。

由于该窄区没有在阴模镶块上起到嵌件定心的作用，并且由于需要用料流对端件端部的整个非常小的表面施以影响，以及需要对模具上的嵌件的支撑区域施以影响，并且最终需要在端件垂直侧上的环流构成之前避免任何装载物料损失，非常重要的是不要在顶部上也就是说在凹部（basin）本身上设置窄区。

而且，为了避免任何手工，机械的撕裂，或者由于应力开裂导致的撕裂，以及为了避免任何装载物料损失，该窄区必须足够厚，其厚度至少要大于管的套筒的壁厚。

最后，中心嵌件 8 可在嵌件 4 中移动。在不希望将“渐缩件”端件连接到管上时该设置是有利的，该渐缩件由管头的顶壁构成。在中心嵌件按比例移动回到渐缩件的所需壁厚后，并且在套筒注射后，无间断地注射该壁。在该操作后，得到一个在单一操作下注射的单一管件，该渐缩件以凹部的形式制备，嵌件的中心部件 8 的自由上部 9 被设计成凹角锥形，凹部具有外表面，其在直至端件垂直侧的边缘处均非常光滑，模腔被设计为无径向或环形不均度，并且料道被设计为在嵌件的移动部件中的中空形式，如图 7 所示。

用凹部来密闭管，通过事后穿孔来获得开孔，考虑到管中盛放的面霜，将孔的直径调整到所需尺寸。

当然，尽管本发明通过本文中描述的方法和注射模具对本文中的特定材料的注射进行了描述，但是对本领域的专家而言通过注射乙烯－C_4～C_{10} 烯烃共聚物来获得柔性管可通过其它的方法得到是显而易见的，并且也应在本发明所附的权利要求书限定的范围内。同样，此处描述的方法和注射模具也可用于注射除本文中描述的材料外的其它粘性材料。

因此，本发明不应限于所描述的实施方案和前面所作的说明，其所覆盖的全部实施方案均落在本发明所附的权利要求书的范围内。

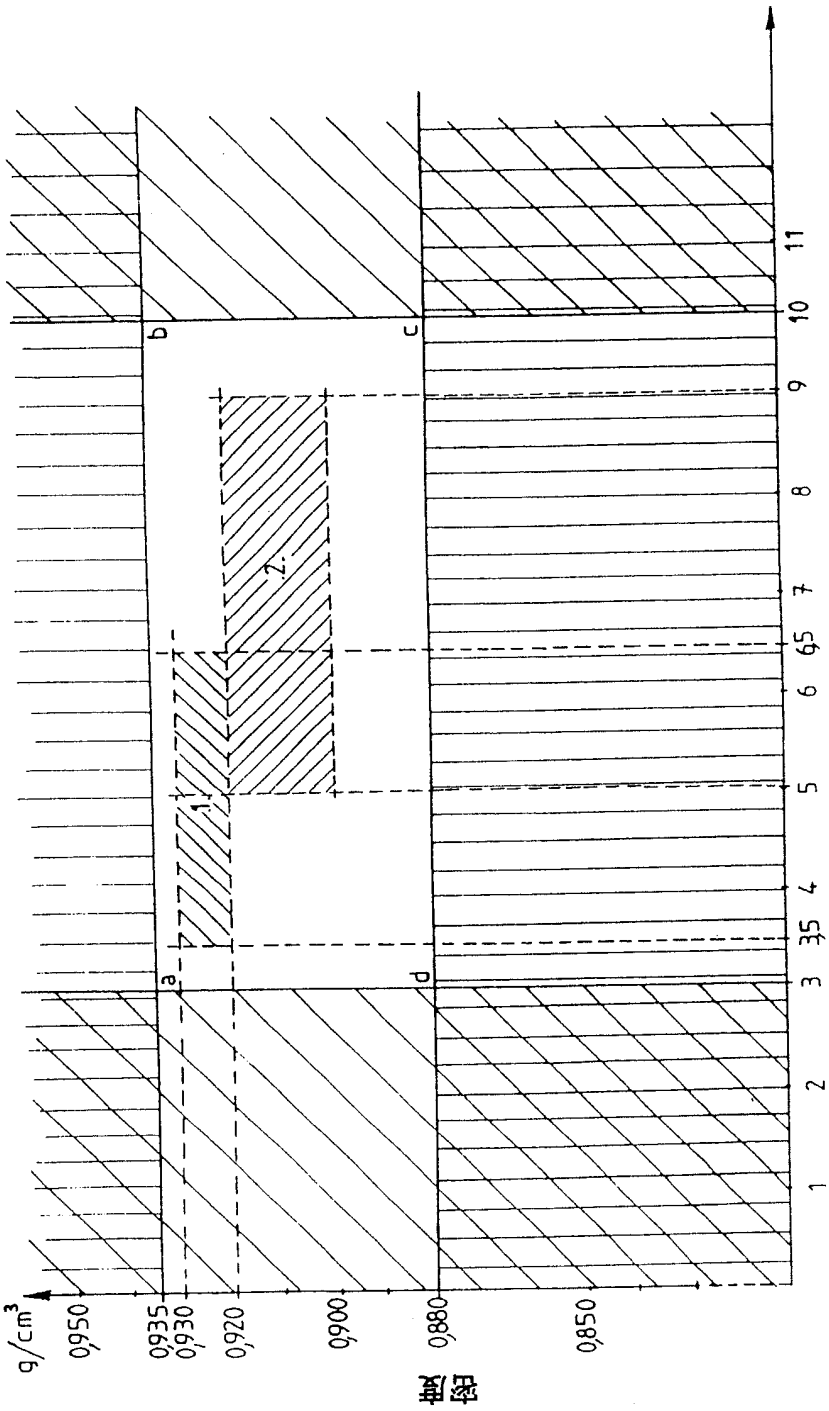


图 1

1-作为目标的最佳化区域
同时抗应力开裂并具有增强的水汽不渗透性
2-作为目标的最佳化区域
具有增强的套筒和大尺寸的管
[a, b, c, d]-基于柔性、抗应力开裂并且具有不渗透性的三项标准的一般可接受的范围

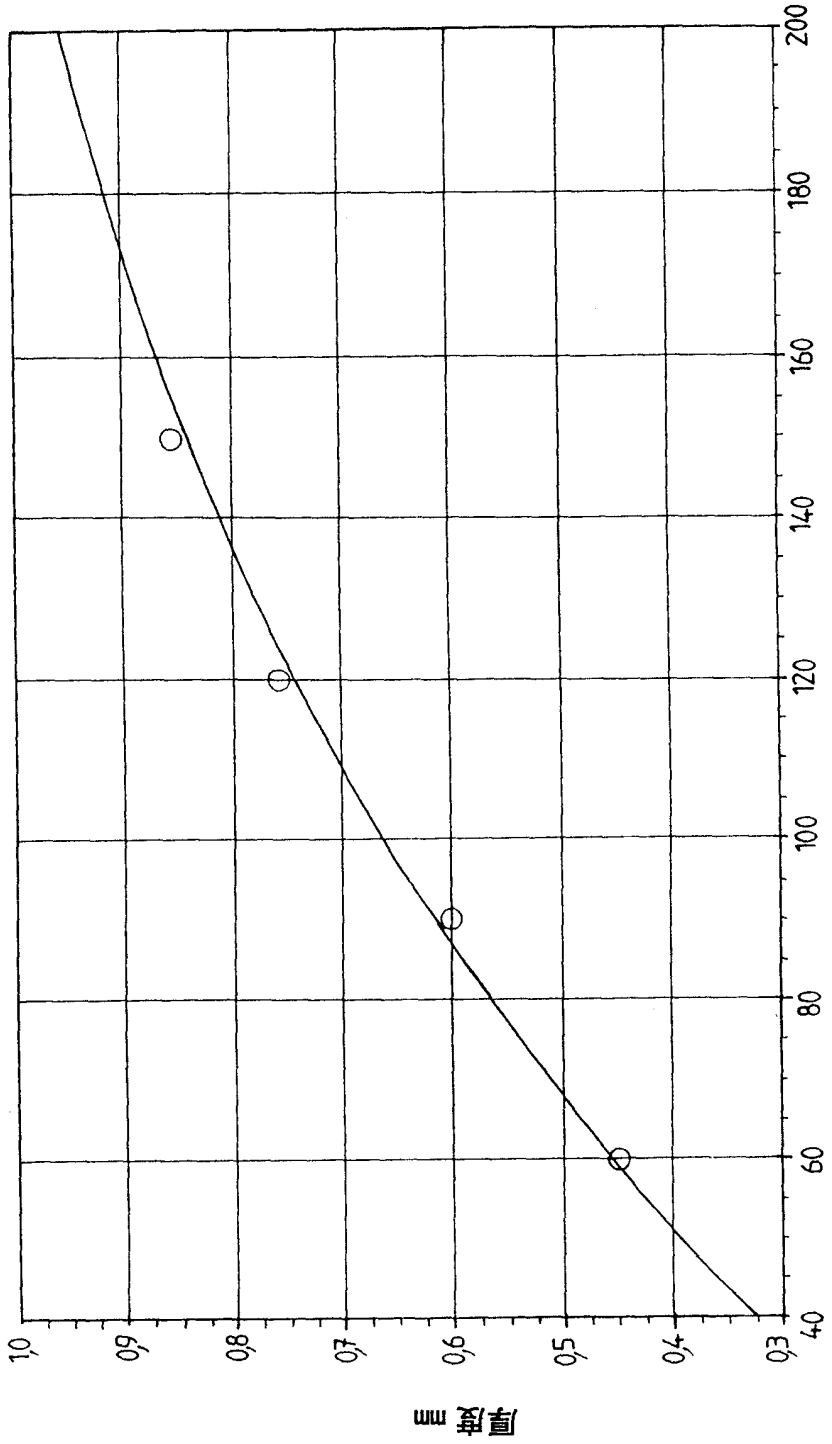


图 2

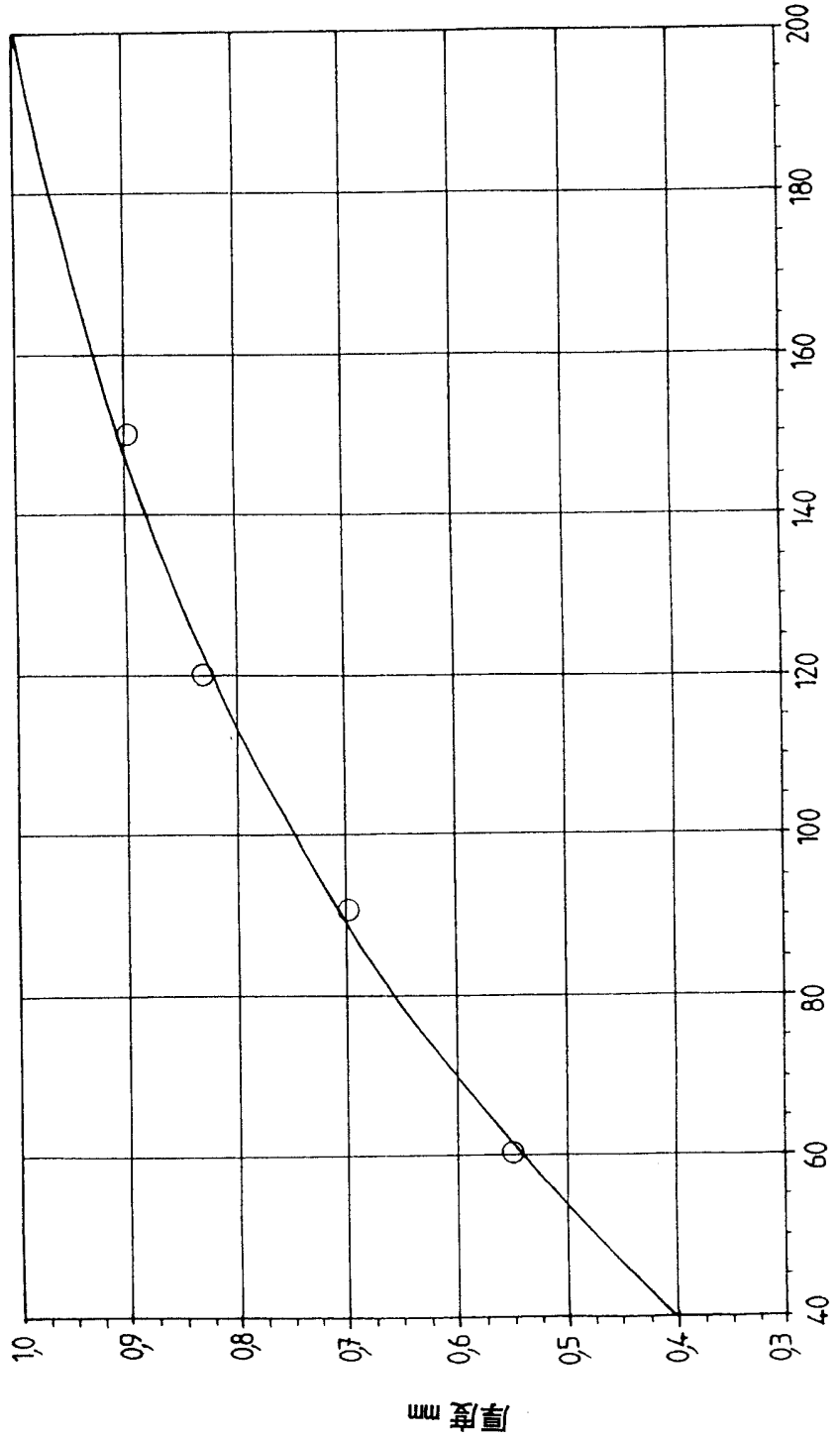


图 3

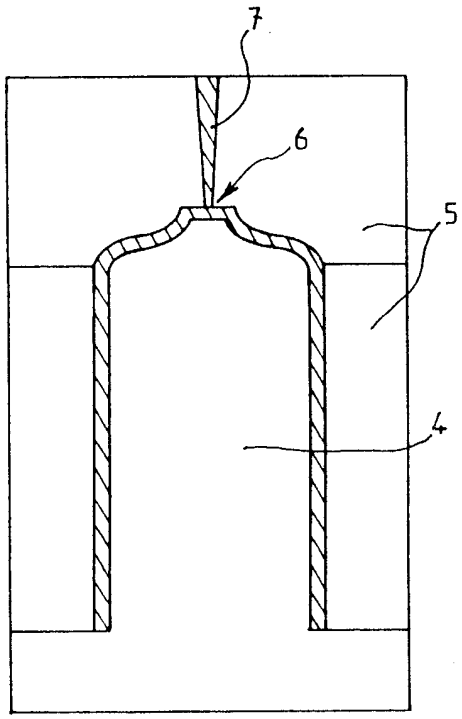


图 4

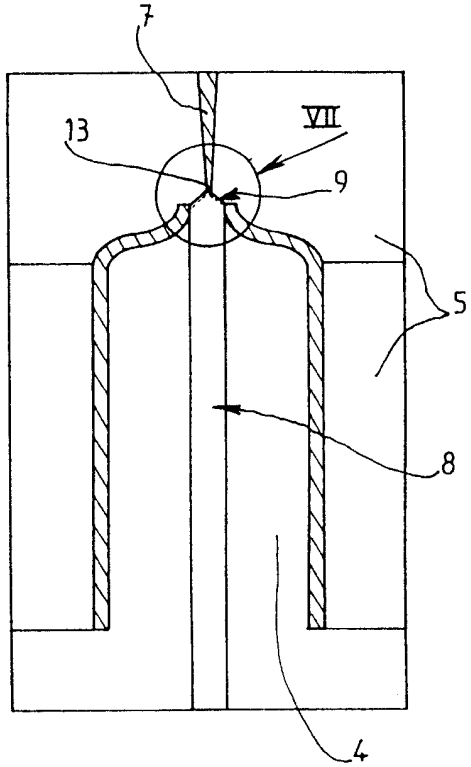


图 5

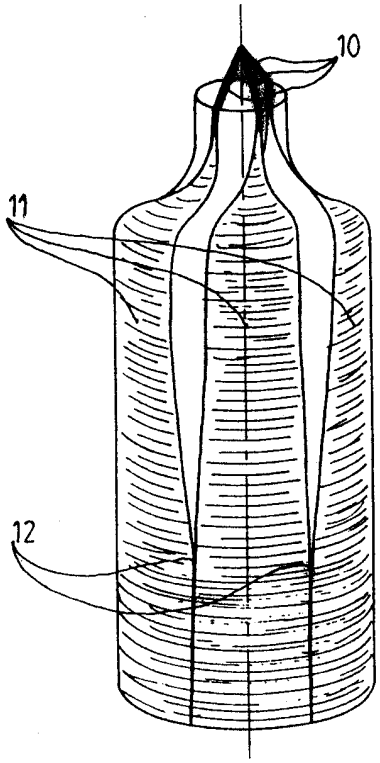


图 6

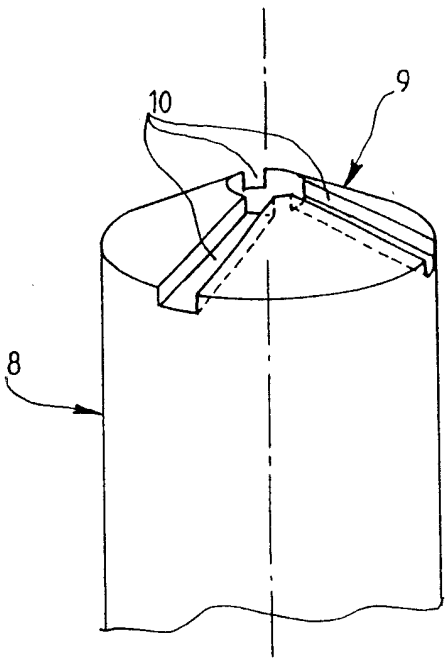


图 7

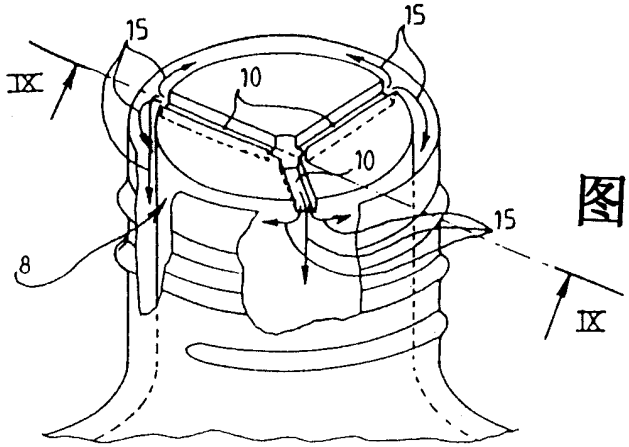


图 8

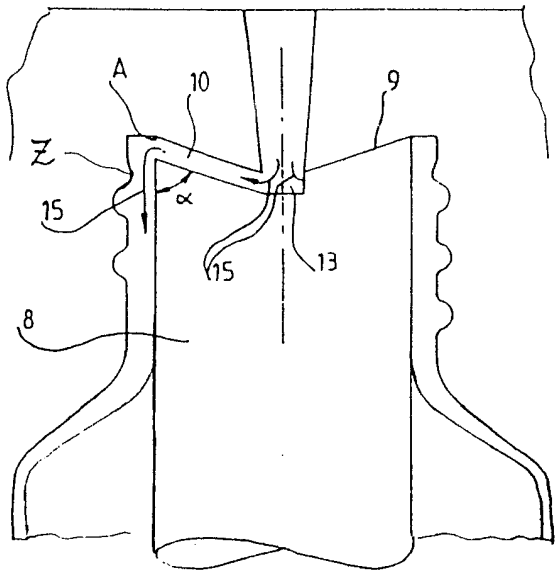


图 9

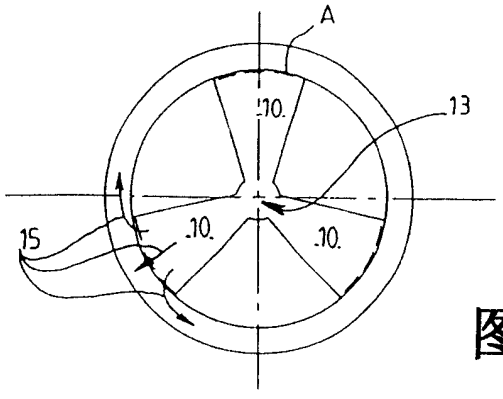


图 10