

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B29C 49/04
//B29K23 : 00, B29L22 : 00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00118683.3

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1120772C

[22] 申请日 2000.6.14 [21] 申请号 00118683.3
[30] 优先权
[32] 1999. 6. 16 [33] JP [31] 169136/1999
[71] 专利权人 三井化学株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 辻洋一郎 岩政健司
审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 朱黎明

权利要求书 1 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 空心模塑制品的制造方法和容器
[57] 摘要

公开了一种挤出乙烯// α -烯烃共聚物型坯制造空心模塑制品的方法,所述共聚物的密度、熔体流动速率、熔体张力、癸烷溶解物质含量和熔点被控制在特定的范围内,同时将挤出机中树脂的压力控制在适当的范围,随后吹塑该型坯。本方法能改进型坯的垂伸特性,形成的容器具有高的机械强度并且该共聚物很少渗入制品装载的物品中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种空心模塑制品的制造方法，在用一個挤出模头挤出至少具有一层乙烯/ α -烯烃共聚物层的型坯，再吹塑成型时：

5 (1)所述共聚物具有下列物理特性(a)-(e)：

(a) 以 d 表示的密度为 $0.880-0.970 \text{ g/cm}^3$ ；

(b) 以 MFR 表示的熔体流动速率为 $0.01-10 \text{ g/10 分钟}$ ；

(c) 在 190°C 时以克为单位以 MT 表示的熔体张力与以 g/10 分钟 为单位的熔体流动速率 MFR 之间具有下列关系：

10
$$\text{MT} > 2.2 \times \text{MFR}^{-0.84};$$

(d) 在 23°C 癸烷溶解物质重量百分含量 W 与密度 d 之间具有下列关系：

$$W < 80 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1;$$

(e) 用差示扫描量热计，DSC，测得的在吸热曲线最高峰位置的以 $^\circ\text{C}$ 为单位的温度 T_m 与密度 d 之间具有下列关系：

15
$$T_m < 400 \times d - 248;$$

以及

(2) 在挤出型坯时，以 kg/cm^2 为单位的树脂压力 P 与以 $^\circ\text{C}$ 为单位的树脂温度 T 、以 kg/小时 为单位的挤出速度 k 、以 cm^2 为单位的挤出机模唇横截面积 A 和以 g/10 分钟 为单位的树脂熔体流动速率 MFR 具有下列关系：

20
$$150 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2} \leq P \leq 500 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}.$$

2. 如权利要求 1 所述的空心模塑制品的制造方法，其特征在于除了用 DSC 测得的吸热曲线的最高峰以外，所述乙烯/ α -烯烃共聚物还至少具有一个峰。

3. 如权利要求 1 所述的空心模塑制品的制造方法，其特征在于所述乙烯/ α -烯烃共聚物含有一种在升温洗提馏分试验，TREF，中在低于 100°C 时不会被洗脱的物质，并且该物质的含量不超过 10 重量%。

4. 如权利要求 1 所述的空心模塑制品的制造方法，其特征在于用 NMR 测得的所述乙烯/ α -烯烃共聚物的分子中每 1000 个碳原子中不少于 6 个碳原子的长支链超过 3 根。

空心模塑制品的制造方法和容器

5 本发明涉及具有一层乙烯/ α -烯烃共聚物层的空心模塑制品的制造方法以及用这种方法制得的容器。更具体地说,本发明涉及具有改进的挤出性能和机械强度的空心模塑制品的制造方法以及用这种方法制得的容器。

用吹塑法制得的容器适用于各种用途。例如,将具有单层的这种容器用作食品、煤油和其它物品的容器;将具有乙烯/乙烯醇共聚物或聚酰胺树脂多层的这种容器作为软吹塑容器(如蛋黄酱和番茄酱容器)用于保持食品的风味;将吹塑管状的这种容器用作山葵日本辣根酱或芥末酱容器;和将与瓦楞板盒、钢罐等配合的这种容器用作盒中袋、圆筒内袋等。聚乙烯广泛地用作这些容器的原料,尤其将线型低密度聚乙烯(LLDPE)主要用于需要耐热性和机械强度的领域。

但是,线型低密度聚乙烯由于其熔体张力小而会在挤出时导致其型坯发生垂伸。因此,线型低密度聚乙烯不仅难以模塑,而且用其制得的空心模塑制品的壁厚会产生偏差,从而使其机械强度下降。如果在配方中将高压低密度聚乙烯掺混在该线型低密度聚乙烯中以改进这种问题,则可提高熔体张力,但是在某种程度上空心模塑制品的强度(如坠落冲击强度)会下降,因为高压低密度聚乙烯本身未必总是具有高的机械强度。

20 另外,用钛聚合催化剂制得的传统线型低密度聚乙烯树脂具有宽的分子量分布,结果它自身具有低的分子量物质。因此,这种低分子量物质会溶解在由这种传统线型低密度聚乙烯树脂制得的空心模塑制品所装载的物品中。在这一方面,用茂金属聚合催化剂制得的新的聚乙烯树脂具有相对较窄的分子量分布和组分或组成分布,这种聚乙烯树脂很少有低分子量物质溶解在其制得的空心模塑制品25 装载的物品中的问题。但是据说即使这种聚乙烯树脂仍具有低的熔体张力,制造空心模塑制品同样较困难。

因此,本发明的一个目的是提供一种空心模塑制品的制造方法,它表现出改进的型坯垂伸特性。

本发明另一个目的是提供一种空心模塑制品的制造方法,所述制品表现出高的机械强度,并且很少有物料溶入空心模塑制品所装载的物品中。

本发明再一个目的是提供一种用所述方法制得的容器。

由下面描述可进一步理解本发明的其它目的、特性和优点。

本发明涉及一种空心模塑制品的制造方法，在用一个挤出模头挤出至少具有一层乙烯/ α -烯烃共聚物层的型坯，再吹塑成型时：

(1) 所述共聚物具有下列物理特性(a)-(e)：

(a) 密度(d)为 0.880—0.970(g/cm³)；

5 (b) 熔体流动速率(MFR)为 0.01-10(g/10 分钟)；

(c) 在 190℃时的熔体张力(MT(g))与熔体流动速率(MFR(g/10 分钟))之间具有下列关系：

$$MT > 2.2 \times MFR^{-0.84}$$

(d) 在 23℃癸烷溶解物质含量(W(重量%))与密度(d)之间具有下列关系：

10
$$W < 80 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1;$$

(e) 用差示扫描量热计(DSC)测得的在吸热曲线最高峰位置的温度(T_m(℃))与密度(d)之间具有下列关系：

$$T_m < 400 \times d - 248;$$

以及

15 (2) 在挤出型坯时，树脂压力 P(kg/cm²)与树脂温度 T(℃)、挤出速度 k(kg/小时)、挤出机模唇横截面积 A(cm²)和树脂熔体流动速率 MFR(g/10 分钟)具有下列关系：

$$150 \times [k/(MFR)^{1.5}/(T-120)/A]^{0.2} \leq P \leq 500 \times [k/(MFR)^{1.5}/(T-120)/A]^{0.2}.$$

本发明还涉及用该方法制得的容器，所述容器可以是单层容器或多层容器。

20 本发明空心模塑制品的制造方法是一种具有乙烯/ α -烯烃共聚物层的空心模塑制品的制造方法。下面具体说明该制造方法的各组分以及用该方法制得的容器。

乙烯/ α -烯烃共聚物

25 所述空心模塑制品的材料是乙烯和 α -烯烃的无规共聚物。对于 α -烯烃，较好是具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃。这种 α -烯烃的具体例子包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯和 1-十二碳烯。

共聚物的乙烯含量通常为 94-99 摩尔%，较好为 96-98 摩尔%，共聚单体 α -烯烃含量通常为 1-6 摩尔%，较好为 2-4 摩尔%。乙烯和 α -烯烃含量可用 ¹³C-NMR
30 测定。

具体地说，可如下测定共聚物的组成：在 10mm 直径的试管中，将约 200mg

共聚物均匀地溶解在 1ml 六氯丁二烯中制得试样, 在 120℃的试验温度、25.05MHz 试验频率、1500Hz 频谱宽度、4.2 秒脉冲重复时间和 6 微秒脉冲宽度的条件下测定该试样的 ^{13}C -NMR 谱。

共聚物的密度为 0.880-0.970g/cm³, 较好为 0.890-0.940g/cm³。当密度处于该范围内, 可制得具有优良的抗低温冲击性、刚性和耐化学品性的空心模塑制品。在本文中, 密度是在 23±0.1℃下按照 JIS K-7112 方法 D 测得的。

另外, 根据 ASTM D-1238 在 190℃和 2.16kg 负荷下测得的该共聚物的 MFR 值为 0.01-10 g/10 分钟, 较好为 0.05-9g/10 分钟。MFR 值应较好在该范围内, 因为这样可以高模塑速率制得具有令人满意外观的空心模塑制品。

此外, 要求共聚物在 190℃时的熔体张力(MT(g))与熔体流动速率(MFR(g/10 分钟))之间具有下列关系:

$$MT > 2.2 \times MFR^{-0.81},$$

$$\text{较好为 } MT > 4.0 \times MFR^{-0.81},$$

当熔体张力处于该范围时, 型坯的垂伸特性得到改进, 并且能提高空心模塑制品的机械强度。

在本文中, 当恒速拉伸熔融聚合物时通过测定该聚合物的应力而测得熔体张力。具体地说, 将树脂粒料加入熔体张力试验机(购自 Toyo Seiki Seisakusho)中, 在树脂温度为 190℃、挤出速度为 15mm/min、引出速率为 10-20m/min、注嘴直径为 2.09mm 以及注嘴长度为 8mm 的条件下测定熔体张力。

另一方面, 要求共聚物在 23℃癸烷溶解物质含量(W(重量%))与密度(d)之间满足下列关系:

$$W < 80 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1,$$

$$\text{较好 } W < 60 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1。$$

如果 W 和 d 满足上述关系, 则意味着共聚物具有低的低分子量物质含量。从而能减少从空心模塑制品的壁表面渗出的这种低分子量物质的量, 降低空心模塑制品表面的粘性, 这些现象是传统线型低密度聚乙烯树脂常见的现象。

癸烷溶解物质的含量(W)可用下列方法测定。将约 3g 试样加入 450ml 正癸烷中并在 145℃使之溶解。随后, 将液体冷却至 23℃并过滤除去正癸烷不溶物质。从滤液中回收正癸烷溶解物质。用这些步骤测得正癸烷溶解物质和正癸烷不溶物质的量, 用下列公式算得 W 值:

$$W = [(\text{正癸烷溶解物质量}) / (\text{正癸烷溶解物质量} + \text{正癸烷不溶物质量})] \times$$

100(重量%)

另外, 用差示扫描量热计(DSC)测得的在吸热曲线最高峰位置的该共聚物温度($T_m(^{\circ}\text{C})$)与密度(d)之间具有下列关系:

$$T_m < 400 \times d - 248,$$

5 较好为 $T_m < 450 \times d - 297$ 。

T_m 和 d 具有上述关系意味着该共聚物具有较窄的乙烯和 α -烯烃的组成分布, 这是所需要的, 因为这可使空心模塑制品具有改进的机械强度。

在本发明中, 测定在最高峰值位置的温度时使用购自 Parkin Elmer 的 DSC-7 型 DSC。具体地说, 将约 5mg 试样装入铝盘中并以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率将其加热至
10 200 $^{\circ}\text{C}$ 。当温度达到 200 $^{\circ}\text{C}$ 后, 将其在该温度保持 5 分钟, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率降至室温并再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温, 得到吸热曲线。从该吸热曲线确定相应于最高峰值位置的温度。

另外, 除上述最高峰以外, 在 DSC 测定的吸热曲线中所述乙烯/ α -烯烃共聚物可以至少还具有一个峰。如下面实施例所述, 可使用在 105 $^{\circ}\text{C}$ 、113 $^{\circ}\text{C}$ 和 123 $^{\circ}\text{C}$
15 附近具有两个或三个峰的共聚物以及具有一个峰的共聚物作为乙烯/ α -烯烃共聚物。

满足上述物理性能(a)-(e)的乙烯/ α -烯烃共聚物是一种用于制造具有优良机械强度并表现出令人满意的挤出性能和吹塑性能的空心模塑制品的材料, 它适合于制造空心模塑制品。

20 另外, 要求该共聚物含有一种在升温洗提馏分试验(TREF)中在低于 100 $^{\circ}\text{C}$ 时不会被洗脱的物质, 并且这种物质的含量不超过 10 重量%, 较好不超过 8 重量%。当不溶物质的含量在该范围内时, 则空心模塑制品材料渗入该空心模塑制品装载的物品中的量会很少, 因此当将热物品装入空心模塑制品中时, 从减少模塑制品材料渗入所述物品中的量的观点看, 这种空心模塑制品是较好的。如下面比
25 较例所述, 在用升温洗提馏分试验测定时, 使用钛聚合催化剂制得的传统线型低密度聚乙烯树脂含有大量的这种不溶物质, 因此认为这与这种不溶物质渗入模塑制品装载物品中造成的洗脱现象有些关系。

升温洗提馏分试验(TREF)是如下进行的: 将共聚物以 200mg/40ml 的浓度溶解在邻二氯苯中。将 7.5ml 该溶液注入装填玻璃珠(直径 100 微米)的柱(直径
30 2.14cm, 长 15cm)中并以 $10^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的冷却速度将其冷却至 25 $^{\circ}\text{C}$ 。随后, 在以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{小时}$ 的速率升温的同时, 以 1.0ml/min 的恒速连续注入邻二氯苯。在线测定被萃取的物质, 并最终画出萃取曲线。

另外，要求共聚物分子中用 NMR 测得的每 1000 个碳原子中具有多于三根不少于 6 个碳原子的长支链。如上所述当共聚物分子中具有许多长链时，熔体张力会上升，型坯的垂伸特性会得到改进并且挤出性能会更好。相反，传统的线型低密度聚乙烯树脂具有较少的长链，认为这是其型坯垂伸的一个原因。

- 5 此外，要求共聚物的重均分子量 (M_w)/数均分子量 (M_n) 之比 (即 M_w/M_n) 为 2.8-15，较好为 3.0-10。当作为分子量分布宽窄程度的 M_w/M_n 值处于该范围时，共聚物表现出相对窄的分子量分布，并具有低的低分子量聚合物含量。因此，可使空心模塑制品的表面不发粘并减少渗入空心模塑制品装载的物品中的物质的量。

10 M_w/M_n 值是用 GPC 测定共聚物的 M_w 和 M_n 值并计算其比值而得到的。GPC 是在 140 °C 使用购自 Wasters Co. 的 ALC-GPC-150C 型 GPC 并使用购自 Tosoh Corporation 的 PSK-GMH-HT 作为柱，使用邻二氯甲苯作为溶剂实施的。

- 可根据需要在乙烯/ α -烯烃共聚物中加入添加剂，如抗氧剂、天候老化稳定剂、光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、润滑剂、颜料、染料、成核剂、增塑剂和盐酸吸收剂，只要不影响本发明的目的即可。在使用混合机 (如 Henschel 混合机、15 转鼓式混合机、螺带式混合机、Banbury 混合机、单螺杆挤出机和双螺杆挤出机) 进行混合后，根据需要掺混这种添加剂的乙烯/ α -烯烃共聚物较好用于吹塑。

乙烯/ α -烯烃共聚物的制造方法

- 20 将乙烯和具有 3-20 个碳原子 α -烯烃加入聚合体系中，使用下列烯烃聚合催化剂组分 (a)-(d) 可令人满意地制得具有所述物理性能的共聚物。

(a) 周期表第 IV 族过渡金属化合物，它具有环戊二烯基骨架；

(b) 有机铝氧化合物；

(c) 载体；和

(d) 如有必要，有机铝化合物。

- 25 下面先描述烯烃聚合催化剂。

<(a) 过渡金属化合物：>

构成催化剂体系中心的本化合物是周期表 IV 族过渡金属化合物，它含有环戊二烯基骨架的配位体并可由下列通式表示：



- 30 其中，M 代表周期表第 IV 族过渡金属，具体是锆、钛或钪，较好为锆；

L_1 代表与过渡金属原子相连的配位体，其中至少两个 L_1 配位体是环戊二烯基或取代的环戊二烯基，其取代基中至少一个取代基选自具有 2-10 个碳原子的烃

基, 其它取代基是具有 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、卤原子、三烷基甲硅烷基或氢原子, 各个配位体或取代基可相同或不同;

X 代表过渡金属原子 M 的化合价。

用上述通式表示的过渡金属化合物的例子包括例如下列化合物:

- 5 二氯化二(环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(乙基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(正丙基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(正丁基环戊二烯基)合锆;
10 二氯化二(正己基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(甲基正丙基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(甲基正丁基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(二甲基正丁基环戊二烯基)合锆;
 二溴化二(正丁基环戊二烯基)合锆;
15 氯化甲氧基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氯化乙氧基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氯化丁氧基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 乙氧基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氯化乙基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
20 二甲基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氯化苄基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 二苄基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氯化苯基二(正丁基环戊二烯基)合锆;
 氢化氯化二(正丁基环戊二烯基)合锆;
25 二氯化二(二甲基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(二乙基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(甲基乙基环戊二烯基)合锆;
 二氯化二(二甲基乙基环戊二烯基)合锆;
 二溴化二(二甲基环戊二烯基)合锆;
30 氯化甲氧基二(二甲基环戊二烯基)合锆;
 氯化乙氧基二(二甲基环戊二烯基)合锆;
 氯化丁氧基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

二乙氧基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

氯化甲基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

二甲基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

氯化苄基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

5 苄基二(二甲基环戊二烯基)合锆;

氯化苯基二(二甲基环戊二烯基)合锆; 和

氢化氯化二(二甲基环戊二烯基)合锆;

在这些例子中, 环戊二烯基环的两个取代基包括 1, 2-二取代基和 1, 3-二取代基, 三个取代基包括 1, 2, 3-三取代基和 1, 2, 4-三取代基。另外, 在锆化合物
10 中, 还可使用用钛金属或钪金属代替锆金属形成的过渡金属化合物。

在用上述通式表示的过渡金属化合物中, 下列化合物是较好的:

二氯化二(正丙基环戊二烯基)合锆;

二氯化二(正丁基环戊二烯基)合锆;

二氯化二(1-甲基-3-正丙基环戊二烯基)合锆;

15 二氯化二(1-甲基-3-正丁基环戊二烯基)合锆;

二氯化二(1, 3-二甲基环戊二烯基)合锆;

二氯化二(1, 3-二乙基环戊二烯基)合锆; 和

二氯化二(1-甲基-3-乙基环戊二烯基)合锆。

所使用的过渡金属化合物可以是两种或多种上式过渡金属化合物的混合物。
20 具体地说, 这种混合物的例子包括下列组合:

二氯化二(1, 3-正丁基甲基环戊二烯基)合锆和二氯化二(1, 3-二甲基环戊二烯基)合锆的混合物;

二氯化二(1, 3-正丙基甲基环戊二烯基)合锆和二氯化二(1, 3-二甲基环戊二烯基)合锆的混合物; 和

25 二氯化二(正丁基环戊二烯基)合锆和二氯化二(1, 3-二甲基环戊二烯基)合锆的混合物;

另外, 过渡金属化合物可以是上面通式(I)的过渡金属化合物与下面通式(II)的过渡金属化合物:



30 上式中,

M 如上面那样代表选自周期表 IV 族过渡金属;

K 和 L_2 代表连接在该过渡金属原子上的配位体, 其中配位体 K 是相同或不同

的茛基、取代的茛基或者是一个两位配位体，它所含的部分氢化基团是通过低级亚烷基键相连的；配位体 L_2 是具有 1-12 个碳原子的烃基、烷氧基、芳氧基、卤原子、三烷基甲硅烷基或氢原子；

X 代表过渡金属原子 M 的化合价。

- 5 由式 (II) 表示的过渡金属化合物的具体例子包括下列化合物：

二氯化亚乙基二(茛基)合锆；

二氯化亚乙基二(4-甲基-1-茛基)合锆；和

二氯化亚乙基二(4, 5, 6, 7-四氢-1-茛基)合锆。

- 要求将至少一种选自通式 (I) 表示的过渡金属化合物与至少一种选自通式
10 (II) 表示的过渡金属化合物的混合物用作所述过渡金属化合物。在使用这种混合物时，式 (I) 化合物/式 (II) 化合物的摩尔比宜为 99/1-50/50，较好为 97/3-70/30，更好为 95/5-75/25。

<(b) 有机铝氧化合物>

- 15 有机铝氧化合物可以是本领域已知的苯溶性有机铝氧化合物，或者是日本未审定专利公开 No. 276807/1990 所述的苯不溶性有机铝氧化合物。有机铝氧化合物可单独使用或者不少于两种混合使用。

这种有机铝氧化合物可用下列方法制得，例如：

- (1) 将有机铝化合物(例如三烷基铝)加入水合氯化镁、水合硫酸铜、水合硫酸铝、水合硫酸镍、水合氯化铈等的烃介质悬浮液中，使之相互反应，形成有机
20 铝氧化合物的烃溶液；

(2) 将水、冰或蒸汽直接加入有机铝化合物(如三烷基铝)在溶剂(如苯、甲苯、乙醚和四氢呋喃)中的溶液中，使之相互反应形成有机铝氧化合物的烃溶液；
和

- 25 (3) 将有机氧化锡(如二甲基氧化锡或二丁基氧化锡)加入有机铝化合物(如三烷基铝)在溶剂(如癸烷、苯和甲苯)中的溶液中。

用于制造有机铝氧化合物的有机铝化合物的具体例子包括下列化合物：

- (1) 三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三丙基铝、三异丙基铝、三正丁基铝、三异丁基铝、三仲丁基铝、三叔丁基铝、三戊基铝、三己基铝、三辛基铝和
30 三癸基铝；

(2) 三环烷基铝，如三环己基铝和三环辛基铝；

(3) 卤化二烷基铝，如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、溴化二乙基铝和氯化

二异丁基铝；

(4) 卤化二烷基铝，如卤化二乙基铝和卤化二异丁基铝；

(5) 烷氧基二烷基铝，如甲氧基二甲基铝和乙氧基二乙基铝；和

(6) 芳氧基二烷基铝，如苯氧基二乙基铝。

5 其中较好使用三烷基铝。

另外，对于有机铝化合物，可使用由下列通式表示的异戊二烯基铝：



在上面通式中， x 、 y 和 z 为正数， $z \geq 2x$ 。

10 用于制造铝氧化合物的溶剂的例子包括芳烃，如苯、甲苯、二甲苯、异丙苯和甲基异丙基苯；脂肪烃，如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂环烃，如环戊烷、环己烷、环辛烷和甲基环戊烷；石油馏分，如粗柴油、煤油和汽油；以及上述芳香烃、脂肪烃和脂环烃特别是烃溶剂的卤化物，尤其是氯化物和溴化物。另外，可使用醚，如乙醚和四氢呋喃。这些溶剂中，较好是芳烃。

15 在本文中，苯不溶性有机铝氧化物中按铝原子计，在 60°C 溶解于苯的 Al 组分的含量不超过 10%，较好不超过 5%，并且这些化合物是不溶于或不容易溶于苯的。

<(c) 载体>

20 使用的载体是无机或有机化合物，它是颗粒状或细粒状固体，粒径为 10-300 微米，较好为 20-200 微米。这种无机载体较好是多孔氧化物，无机载体的具体例子包括 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Sb_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 和 ThO_2 ，或其混合物，如 SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 和 SiO_2-TiO_2-MgO 。其中，含 SiO_2 或 Al_2O_3 作为主要成分的氧化物是较好的。

25 这种载体具有不同的性能，取决于其类型和制造方法。但是，使用的载体的比表面积较好为 50-1000 m²/g，更好为 100-700 m²/g，孔体积为 0.3-2.5 cm³/g。可在使用前根据需要在 100-1000°C 对载体进行烧结。

适用的其它载体的一个例子是粒径为 10-300 微米的固态有机化合物颗粒或细粒。这种有机化合物的例子包括含具有 2-14 个碳原子的 α -烯烃(如乙烯、丙烯、
30 1-丁烯和 4-甲基-1-戊烯)作为主要组分的聚合物或共聚物，或者含乙烯基环己烷和苯乙烯作为主要组分的聚合物或共聚物。

<(d)有机铝化合物>

对于根据需要加入的有机铝化合物，其例子包括下式(III)的化合物：



其中， R_1 代表具有1-12个碳原子的烃基，

5 X代表卤原子或氢原子，和

n 为1-3。

R_1 的例子包括烷基、环烷基或芳基，具体是甲基、乙基、正丙基、异丙基、异丁基、戊基、己基、辛基、环戊基、环己基、苯基和甲苯基。

这种有机铝化合物的具体例子有：

10 (1)三烷基铝，如三甲基铝、三乙基铝、三异丙基铝、三异丁基铝、三辛基铝和三-2-乙基己基铝；

(2)烯基铝，如异戊二烯基铝；

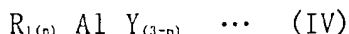
(3)卤化二烷基铝，如氯化二甲基铝、氯化二乙基铝、氯化二异丙基铝、氯化二异丁基铝和溴化二甲基铝；

15 (4)倍半卤化烷基铝，如倍半氯化甲基铝、倍半氯化乙基铝、倍半氯化异丙基铝、倍半氯化丁基铝和倍半溴化乙基铝；

(5)二卤化烷基铝，如二氯化甲基铝、二氯化乙基铝、二氯化异丙基铝和二溴化乙基铝；和

(6)氢化烷基铝，如氢化二乙基铝和氢化二异丁基铝。

20 此外，对于这种有机铝化合物，可使用由下面通式(IV)表示的化合物：



其中， R_1 代表与上面通式(III)中的 R_1 相同的烃基；

Y代表 $-OR_2$ 基团、 $-OSi(R_3)_3$ 、 $-OAl(R_4)_2$ 基团、 $-N(R_5)_2$ 基团、 $-Si(R_6)_3$ 基团或
25 $-N(R_7)Al(R_8)_2$ 基团， n 为1-2； R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_8 代表甲基、乙基、异丙基、异丁基、环己基、苯基等； R_5 代表氢原子、甲基、乙基、异丙基、苯基、三甲基甲硅烷基等；

R_6 和 R_7 代表甲基、乙基等。

对于这种有机铝化合物，具体可使用下列化合物：

(1)用式 $R_{1(n)}Al(OR_2)_{(3-n)}$ 表示的化合物，如甲氧基二甲基铝、乙氧基二乙基铝
30 和甲氧基二异丁基铝；

(2)用式 $R_{1(n)}Al(OSi(R_3)_3)_{(3-n)}$ 表示的化合物，如 $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 和 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$ ；

(3) 用式 $R_{1(n)}Al(OAl(R_4)_2)_{(3-n)}$ 表示的化合物, 如 $Et_2AlOAlEt_2$ 和 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$;

(4) 用式 $R_{1(n)}Al(N(R_5)_2)_{(3-n)}$ 表示的化合物, 如 Me_2AlNEt_2 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNHEt$ 、 $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 和 $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$;

5 (5) 用式 $R_{1(n)}Al(Si(R_6)_3)_{(3-n)}$ 表示的化合物, 如 $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$; 和

(6) 用式 $R_{1(n)}Al(N(R_7)Al(R_8)_2)_{(3-n)}$ 表示的化合物, 如 $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 和 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$ 。

在用上面通式(III)和(IV)表示的有机铝化合物中, 较好是通式 $(R_1)_3Al$ 、 $R_{1(n)}Al(OR_2)_{(3-n)}$ 和 $R_{1(n)}Al(OAl(R_4)_2)_{(3-n)}$ 表示的化合物。更好是其中 R_1 是异烷基、 $n=2$
10 的化合物。

<催化剂制备方法>

该烯烃聚合催化剂是使组分(a)、组分(b)、载体(c)根据需要使用的组分(d)相接触而制得的。使之接触的次序是任意的。但是, 较好将载体(c)与组分(b)混合使之接触, 随后将组分(a)与形成的混合物混合使之接触, 接着根据需要混入
15 组分(d)使它们相接触。

可使这些组分在非活性烃溶剂中进行接触。用于制造催化剂的这种非活性烃介质的具体例子包括脂肪烃, 如丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、十二烷和煤油; 脂环烃, 如环戊烷、环己烷和甲基环戊烷; 芳烃, 如苯、甲苯、二甲苯; 卤化烃, 如二氯乙烷、氯苯和二氯甲烷及其混合物。
20

在混合组分(a)、组分(b)、载体(c)和根据需要加入的组分(d)并使它们接触时, 组分(a)的用量通常为 5×10^{-6} – 5×10^{-4} mol, 较好为 10^{-5} – 2×10^{-4} mol, 组分(a)的浓度约为 10^{-4} – 2×10^{-2} mol/l, 较好为 2×10^{-4} – 10^{-2} mol/l。组分(b)的铝与组分(a)的过渡金属之间的原子比(Al/过渡金属)通常为 10–500, 较好为 20–200。根据需
25 要使用的组分(d)的铝原子(Al-d)与组分(b)的铝原子(Al-b)之间的原子比(Al-d/Al-b)通常为 0.02–3, 较好为 0.05–1.5。混合组分(a)、组分(b)载体(c)和根据需要使用的组分(d)并使它们接触时的温度通常为–50 至 150℃, 较好为–20 至 120℃, 接触时间通常为 1 分钟至 50 小时, 较好为 10 分钟至 25 小时。

如此制得的烯烃聚合催化剂中每克载体(c)负载 5×10^{-6} – 5×10^{-4} 克原子, 较好为 10^{-5} – 2×10^{-4} 克原子来自组分(a)的过渡金属原子。要求每克载体(c)中负载
30 10^{-3} – 5×10^{-2} 克原子, 较好负载 2×10^{-3} – 2×10^{-2} 克原子来自组分(b)和组分(d)的铝原子。

所述烯烃聚合催化剂可以是在组分(a)、组分(b)、载体(c)和根据需要加入的组分(d)存在下预聚烯烃得到的预聚催化剂。可在组分(a)、组分(b)、载体(c)和根据需要加入的组分(d)的存在下将烯烃导入非活性烃溶剂中进行所述预聚。

用于预聚的烯烃的例子包括具有 2-20 个碳原子的 α -烯烃, 如乙烯、丙烯、
5 1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二碳烯和 1-十四碳烯。其中, 较好是乙烯或将乙烯和 α -烯烃的混合物用于预聚。

在预聚时, 组分(a)使用浓度通常为 10^{-6} - 2×10^{-2} mol/l, 较好为 5×10^{-5} - 10^{-2} mol/l, 组分(a)的用量通常为每克载体(c) 5×10^{-6} - 5×10^{-4} mol, 较好为 10^{-5} - 2×10^{-4} mol。组分(b)的铝与组分(a)的过渡金属原子之间的原子比(Al/过渡金属)
10 通常为 10-500, 较好为 20-200。根据需要使用的组分(d)的铝原子(Al-d)与组分(b)的铝原子(Al-b)之间的原子比(Al-d/Al-b)通常为 0.02-3, 较好为 0.05-1.5。预聚温度为-20 至 80℃, 较好为 0 至 60℃, 预聚时间为 0.5 至 100 小时, 较好为 1 至 50 小时。

预聚催化剂是例如用如下方法制得的。具体地说, 使载体(c)在非活性烃中
15 形成悬浮状态。接着, 向该悬浮液中加入有机铝氧化合物(组分(b))并使之反应特定的时间。随后除去上清液, 将得到的固态物质再悬浮在非活性烃中。向该体系中加入过渡金属化合物(组分(a))并使之反应特定的时间。接着, 除去上清液, 得到固态催化剂组分。随后将上面制得的固态催化剂组分加入含有有机铝化合物(组分(d))的非活性烃中, 向该液体中导入烯烃, 得到预聚催化剂。

20 要求预聚制得的烯烃共聚物的量为每克载体(c) 0.1-500 克, 较好为 0.2-300 克, 更好为 0.5-200 克。另外, 在预聚中, 每克载体(c)负载约 5×10^{-6} - 5×10^{-4} 克原子过渡金属原子, 较好负载 10^{-5} - 2×10^{-4} 克原子过渡金属原子。要求负载的来自组分(b)和(d)的铝原子(Al)与来自组分(a)的过渡金属原子(M)的摩尔比(Al/M)为 5-200, 较好为 10-150。

25 预聚可以间歇方式或连续方式在真空中、常压下或压力下进行。要求预聚中, 在氢存在下制得的预聚物在 135℃在萘烷中测得的特性粘度 $[\eta]$ 至少为 0.2-7dl/g, 较好为 0.5-5dl/g。

<聚合方法>

30 可在烯烃聚合催化剂或预聚催化剂的存在下共聚乙烯和具有 3-20 个碳原子的 α -烯烃, 制得用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物(a)。

乙烯和 α -烯烃的共聚是在气相或淤浆状液相中进行的。在淤浆聚合中, 可使

用非活性烃作为溶剂，或者将烯烃本身用作溶剂。

- 用于这种淤浆聚合的非活性烃溶剂的例子包括脂肪烃，如丁烷、异丁烷、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、十二烷、十六烷和十八烷；脂环烃，如环戊烷、甲基环戊烷、环己烷和环辛烷；芳烃，如苯、甲苯和二甲苯；石油馏分，如汽油、煤油
5 和粗柴油。在这些非活性烃介质中，较好是脂肪烃、脂环烃和石油馏分。

在用淤浆聚合法或气相聚合法进行共聚时，按聚合反应体系中过渡金属原子的浓度计，要求上述烯烃聚合催化剂或预聚催化剂的用量为 10^{-8} – 10^{-3} 克原子/升，较好为 10^{-7} – 10^{-4} 克原子/升。

- 另外，在聚合中可加入有机铝氧化合物，如组分(b)和/或有机铝化合物(d)。
10 在这种情况下，来自有机铝氧化合物和有机铝化合物的铝原子(A1)和来自过渡金属化合物(a)的过渡金属原子(M)之间的原子比(A1/M)为 5–300，较好为 10–200，更好为 15–150。

在使用淤浆聚合方法时，聚合温度为–50 至 100℃，较好为 0–90℃；在使用气相聚合法时，聚合温度通常为 0–120℃，较好为 20–100℃。

- 15 聚合压力可以是常压至 100kg/cm² 的高压，较好为 2–50kg/cm²。聚合可采用间歇法，半连续法或连续法。还可采用两步或多步进行聚合。

另外，还可使用一个或不少于两个反应器，在不同反应条件的两个或多个步骤中进行共聚来实施聚合。

20 空心模塑制品的制造方法

在空心模塑制品的制造方法中，将具有上面所述物理性能的乙烯/α-烯烃共聚物加入吹塑机中，在挤出机中熔融的同时将其送至挤出机端部的模头，从鳕鱼状(ling-like)模头中挤出成型坯，随后在分开的吹塑模具中对其进行吹塑。

- 在挤出型坯时，要求按如下所述的挤出熔融材料的条件控制树脂压力进行模
25 塑操作。具体地说，应将树脂压力 P 控制在下面表示与树脂温度 T(℃)、挤出速度 k(kg/小时)、挤出机模唇横截面积 A(cm²)和树脂熔体流动速率 MFR(g/10 分钟)之间关系的公式所述范围内：

$$150 \times [k / (MFR)^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2} \leq P \leq 500 \times [k / (MFR)^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}.$$

- 这些模塑条件是改进具有乙烯/α-烯烃共聚物层的型坯垂伸特性，并且在高
30 模塑速度下使制得的空心模塑制品具有令人满意的外观所需的挤出条件。

空心模塑容器

本发明容器是至少具有一层乙烯/ α -烯烃共聚物层并根据上述制造方法制得的空心模塑制品，它可以是仅含一层乙烯/ α -烯烃共聚物层的单层容器，或者可以是含一层乙烯/ α -烯烃共聚物层和一层其它树脂层的多层容器。

- 5 单层容器的制造方法是普通的吹塑法。在制造多层容器时，可采用两台或多台挤出机，共挤出模头连接在它们的端部，随后使用普通的吹塑法制造所述容器。具体地说，在上述所需的挤出条件下从其中的一台挤出机挤出乙烯/ α -烯烃共聚物，同时在适当的条件下从另一台挤出机挤出另一种树脂，使挤出物通过共挤出模头，形成多层型坯。将该型坯夹在一对分开的模具中，并吹塑制得多层容
- 10 器。

- 在制造多层容器中，可将气体阻隔树脂层(如聚酰胺树脂、聚酯树脂、聚碳酸酯树脂和乙烯/乙烯醇共聚物树脂)作为所述另一种树脂层以适当的方式与所述乙烯/ α -烯烃共聚物层挤出在一起。由于这些气体阻隔树脂与乙烯/ α -烯烃共聚物层通常不具有良好的粘合性，因此在两层树脂之间施加采用不饱和羧酸接枝改性的聚烯烃等的粘合剂层。
- 15

根据容器装载的物品种类或容器本身所需的物理性能，可使用包括乙烯/ α -烯烃共聚物层/粘合剂层/气体阻隔树脂层的三层结构，或者可使用多于三层具有4层或5层的结构，该结构包括在上述层之间或者在气体阻隔层外的另一种树脂层。

- 20 这种单层或多层容器可作为包装容器，如通用容器、煤油罐、工业化学品罐、汽油箱、蛋黄酱容器、番茄酱容器、食用油瓶、盒中袋和圆筒内袋，以及作为吹塑管用于储存山葵日本辣根酱、芥末酱等。

实施例

- 25 参照下列实施例可更容易地理解本发明，但是这些实施例仅用于说明本发明，而不对本发明范围构成限制。

参考实施例

首选，用下列方法制备使用的乙烯/ α -烯烃共聚物：

- 30 <制备聚合催化剂>

将 10kg 预先在 250℃ 经 10 小时干燥的二氧化硅悬浮在 154 升甲苯中，随后冷却至 0℃。在 1 小时内向该悬浮液中滴加 57.5 升甲基铝氧烷的甲苯溶液

(Al=1.33mol/l)。此时将悬浮液的温度保持在 0℃。然后,在 0℃使该液体持续反应 30 分钟,在 1.5 小时内加热至 95℃并在该温度反应 20 小时。随后将液体冷却至 60℃并滗去上清液。

如此得到的固态物质用甲苯洗涤两次,随后再次悬浮在 100 升甲苯中。在 30 分钟内在 80℃将 16.8 升二氯化二(1,3-二甲基环戊二烯基)合锆的甲苯溶液(Zr=27.0mmol/l)滴加至该悬浮液中,然后使之在 80℃反应 2 小时。接着除去上清液并用己烷洗涤两次,结果制得每克含 3.5mg 锆的固体催化剂。

<制备预聚催化剂>

将 870g 上述固体催化剂和 260g 1-己烯加入含 2.5mol 三异丁基铝的 87 升己烷中,在 35℃对乙烯预聚 5 小时。结果,预聚得到每克固体催化剂 10g 聚乙烯的预聚催化剂。

<聚合>

使用连续流化床气相聚合装置,在总压力为 20kg/cm²-G 和 80℃的聚合温度下对乙烯和 1-己烯进行共聚。以 0.33mmol/h(按锆原子计)的速率持续加入上面制得的预聚催化剂并以 10mmol/h 的速率加入三异丁基铝。为了在聚合过程中保持恒定的气相组成,持续加入乙烯、1-己烯、氢和氮(气相组成:1-己烯/乙烯=0.02;氢/乙烯=10.5×10⁻⁴;乙烯浓度为 70%)。

将如此制得的乙烯/1-己烯共聚物用于实施例 1,其物理性能列于表 1。实施例 2-8 使用的共聚物是用与上面所述相似的方法制得的,但是使用不同的聚合条件,它们的物理性能也列于表 1。

实施例 1-8

将表 1 所示的 8 种乙烯/α-烯烃共聚物分别加入直径为 65mm 的单螺杆挤出机。接着在表 1 所示的挤出条件下挤出单层型坯并吹塑。结果,制得 780cc 容积的瓶子。

测定模塑过程中型坯的垂伸特性和如此制得的瓶子的坠落冲击强度,结果列于表 1。

另外,所示测量结果是用下列方法得到的:

(1) 型坯的垂伸特性:

在螺杆转速为 30rpm 时测定型坯达到 17cm 所需的时间 T(秒)。

(2) 瓶子的坠落冲击强度:

在-18℃坠落圆柱形瓶子(780cc)，测定经5次试验瓶子不发生破裂时的下落高度(m)。

比较例 1-3

- 5 使用3种用传统钛聚合催化剂制得的线型低密度聚乙烯(乙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物, LLDPE)，其物理性能列于表2。用与实施例1相同的方法制得瓶子，但是使用不同的LLDPE。测定在模塑过程中型坯的垂伸特性和如此制得的瓶子的坠落冲击强度，结果列于表2。

10 比较例 4

用与实施例1相同的方法制得瓶子，但是将20份高压低密度聚乙烯与80份比较例2使用的LLDPE掺混在一起。测定在模塑过程中型坯的垂伸特性和如此制得的瓶子的坠落冲击强度，结果列于表2。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
聚合物物理性能密度 (g/cm ³)	0.905	0.905	0.920	0.920	0.920	0.920	0.935	0.935
MFR (g/10min)	0.5	3	0.5	0.5	1.5	3	0.5	3
熔体张力 (g)	12	6	6	10	3	5	10	5
式(1)的计算值	3.9	0.9	3.9	3.9	1.6	0.9	3.9	0.9
癸烷溶解组分的含量 (重量%)	5	8	1	1	1	1	1	1
式(2)的计算值	14.6	14.6	9.4	9.4	9.4	9.4	8.3	8.3
DSC 测得的吸热峰 (°C)	(113)	(105) 113	105(115)	105(115)	(112)118	(115)120	110(124)	(123)
式(3)的计算值	114	114	120	125	120	120	126	126
TREF 不溶组分的含量 (重量%)	9	8	10	6	5	7	3	4
长支链数(根/1000 碳原子)	3.6	4.8	3.1	5	3.2	4	3.2	3.1
挤出条件								
树脂温度 (°C)	200	200	200	200	200	200	200	200
挤出速度 (kg/h)	50	50	50	50	50	50	50	50
模唇横截面积 (cm ²)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
树脂压力 (kg/cm ²)	300	270	300	250	300	250	300	250
式(4)的计算值	178	104	178	178	128	104	178	104
式(5)的计算值	595	347	595	595	428	347	595	347
模塑结果								
型坯垂伸特性 (s)	14	10	14	14	14	12	10	10
瓶子坠落冲击强度 (m)	2.5	1.8	2.0	2.0	1.8	1.2	1.5	1.2

$$\text{式(1): } 2.2 \times \text{MFR}^{-0.84}$$

$$\text{式(2): } 80 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1$$

$$\text{式(3): } 400 \times d - 248$$

$$\text{式(4): } 150 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}$$

$$5 \quad \text{式(5): } 500 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}$$

在“DSC测得的吸热峰”一栏中的括号中的数据是最高峰位置的温度。

表 2

聚合物物理性能	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
密度 (g/cm ³)	0.905	0.920	0.935	0.920
MFR (g/10min)	2	2	2	1.5
熔体张力 (g)	0.7	0.8	0.8	6
式(1)的计算值	1.2	1.2	1.2	1.6
癸烷溶解组分的含量 (重量%)	15	11	9	11
式(2)的计算值	14.6	9.4	8.3	9.4
DSC测得的吸热峰 (°C)	(118) 125	(124)	(128)	108(125)
式(3)的计算值	114	120	126	120
TREF不溶组分的含量 (重量%)	35	13	11	11
长支链数(根/1000 碳原子)	2.8	2	2	2.6
挤出条件				
树脂温度 (°C)	200	200	200	200
挤出速度 (kg/h)	50	50	50	50
模唇横截面积 (cm ²)	0.75	0.75	0.75	0.75
树脂压力 (kg/cm ²)	450	450	450	440
式(4)的计算值	118	118	118	128
式(5)的计算值	392	392	392	428
模塑结果				
型坯垂伸特性 (s)	7	6.5	7	11
瓶子坠落冲击强度 (m)	1.6	1.2	1.0	0.7

$$10 \quad \text{式(1): } 2.2 \times \text{MFR}^{-0.84}$$

$$\text{式(2): } 80 \times \exp[-100(d-0.88)] + 0.1$$

$$\text{式(3): } 400 \times d - 248$$

$$\text{式(4): } 150 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}$$

$$\text{式(5): } 500 \times [k / (\text{MFR})^{1.5} / (T-120) / A]^{0.2}$$

在“DSC测得的吸热峰”一栏中的括号中的数据是最高峰位置的温度。

由表1和表2的实验结果可见，与比较例1-3使用的传统线型低密度聚乙烯共聚物或比较例4使用的含有传统线型低密度聚乙烯和高压低密度聚乙烯的组合物相比，实施例1-8使用的共聚物在低树脂压力下具有良好的挤出性能，防止型坯垂伸，并且制得的空心模塑制品具有高的坠落冲击强度或低的癸烷溶解物质含量。因此，实验结果表明本发明制造方法很好地兼顾树脂的模塑性和制得的空心制品的物理性能。

10 根据本发明空心模塑制品的制造方法，使用具有窄的分子量分布和组分或组成分布并具有高的熔体张力的乙烯/ α -烯烃共聚物作为空心模塑制品的材料，并在特殊的挤出条件下挤出型坯，因此改进了型坯的垂伸特性，从而可在高模塑速度下制得具有优良机械强度的空心模塑制品。另外，由于乙烯/ α -烯烃共聚物具有低的低分子量物质含量，因此可减少空心模塑制品的材料渗入其装载的物品中的量。这使得这种模塑制品能作为包括食品在内的各种物质的包装容器。

15 本领域的普通技术人员还可理解，上面描述是空心模塑制品的制造方法和容器的较好实例，在不偏离本发明精神和范围的前提下可对本发明进行各种变化和改进。