



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. C08F 210/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년04월06일 10-0704261 2007년03월30일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2005-7014629	(65) 공개번호	10-2005-0106003
(22) 출원일자	2005년08월09일	(43) 공개일자	2005년11월08일
심사청구일자	2005년08월09일		
번역문 제출일자	2005년08월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP2004/001689	(87) 국제공개번호	WO 2004/083265
국제출원일자	2004년02월17일	국제공개일자	2004년09월30일

(30) 우선권주장      JP-P-2003-00038079      2003년02월17일      일본(JP)

(73) 특허권자      미쓰이 가가쿠 가부시키키가이샤  
    일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자      다카하시 마모루  
    일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
    가이샤 내

    오카모토 마사히코  
    일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
    가이샤 내

    가사이 테츠지  
    일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
    가이샤 내

    도히, 야스시  
    일본국 지바켄 소테가우라시 나가우라 580-32 미쓰이 가가쿠가부시키키  
    가이샤 내

    오츠즈키 시로  
    일본국 야마구치켄 구가군 와키초 와키 6-1-2 미쓰이 가가쿠가부시키키  
    가이샤 내

    나가노 신이치  
    일본국 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠가부시키키가이  
    샤 내

    후나바라 야스오  
    일본국 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠가부시키키가이  
    샤 내

    아카시 다카히로  
    일본국 지바켄 이치하라시 지구사카이간 3 미쓰이 가가쿠가부시키키가이  
    샤 내



제 1 항에 있어서, 하기 요건 (1') 내지 (7')을 동시에 만족시키는 에틸렌계 중합체.

(1') 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 1.00 mol% 함유한다.

(2') 밀도 (d)가 945 내지 970 kg/m<sup>3</sup>의 범위에 있다.

(3') 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 ( $[\eta]$ )가 1.6 내지 4.1 (dl/g)의 범위에 있다.

(4') GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 70의 범위에 있다.

(5') 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 11°C의 범위에 있다.

(6') 크로스 분별 (CFC)에 있어서, [(T<sub>2</sub>-1) 내지 T<sub>2</sub>] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중에서, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 200,000 내지 800,000의 범위에 있다.

(7') 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 95 내지 96°C에서 용출하는 성분의 GPC 곡선 중, 분자량이 100,000 이하의 영역에 있어서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 28,000을 넘지 않는다.

### 청구항 3.

제 2 항에 있어서, <sup>13</sup>C-NMR로 측정된 메틸 분기가 탄소 원자 1000개 당 0.1개 미만인 것을 특징으로 하는 에틸렌계 중합체.

### 청구항 4.

제 3 항에 있어서, (1'') GPC 곡선을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리했을 때에, 각각의 곡선의 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 1.5 내지 3.5, 고분자량측에 분리된 곡선의 중량평균분자량 (Mw<sub>2</sub>)이 200,000 내지 800,000이며, (2'') 압출 스트랜드의 표면 조도로부터 구해지는 평활도 계수 (R)가 20  $\mu$ m를 넘지 않는 것을 특징으로 하는 에틸렌계 중합체.

### 청구항 5.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 요건 (1<sub>B</sub>) 내지 (3<sub>B</sub>)를 동시에 만족시키는 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체.

(1<sub>B</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 0.20 mol% 함유한다.

(2<sub>B</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 30의 범위에 있다.

(3<sub>B</sub>) 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 피크 정점의 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 5°C의 범위에 있다.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, (1<sub>B</sub>') ASTM-D-790에 준거하여, 23℃에서 측정된 굴곡 탄성률이 1,500 내지 1,800 MPa의 범위에 있고, (2<sub>B</sub>') ASTM-D-1693에 준거하여 측정된 50℃에 있어서의 내환경 응력 파괴성 ESCR (hr)이 10시간 이상에서 비파괴인 것을 특징으로 하는, 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체.

### 청구항 7.

제 6 항에 있어서, 동적 점탄성 장치를 사용하여 측정된 190℃, 각주파수 100 rad/sec에 있어서의 tanδ (= 손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')가 0.7 내지 0.9인, 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체.

### 청구항 8.

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 요건 (1<sub>P</sub>) 및 (2<sub>P</sub>)을 동시에 만족시키는 파이프에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체.

(1<sub>P</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.10 내지 1.00 mol% 함유한다.

(2<sub>P</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 11 내지 70의 범위에 있다.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 하기 요건 (1<sub>P</sub>') 및 (2<sub>P</sub>')를 동시에 만족시키는 파이프에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체.

(1<sub>P</sub>') JIS K-6744에 준거하여, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 13 MPa 내지 17 MPa, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 12 내지 16 MPa이다.

(2<sub>P</sub>') JIS K-7118에 준거하여, 23℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력 (S) (MPa)과 밀도 (d)가 하기 관계식 (Eq-2)을 만족시킨다.

$$(0.12d - 94.84) < S < (0.60d - 550.00) \dots\dots (Eq-2)$$

### 청구항 10.

제 6 항에 기재된 에틸렌계 중합체로 이루어지는 블로 성형체.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 성형체가 가솔린 탱크, 공업 약품캔 또는 보틀 용기인 블로 성형체.

### 청구항 12.

제 9 항에 기재된 에틸렌계 중합체로 이루어지는 파이프 또는 파이프 이음매.

### 청구항 13.

제 12 항에 있어서, 수도 등의 액체 수송용으로 사용되는 파이프 또는 파이프 이음매.

#### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 성형성이 우수하고 기계적 강도 및 외관이 우수한 성형체를 주는 에틸렌계 중합체 및 이로부터 얻어지는 성형체에 관한 것이다.

#### 배경기술

필름, 파이프, 병 용기 등 폭넓은 용도로 사용되고 있는 고밀도 폴리에틸렌은 종래는 지글러-나타 촉매나 크롬 촉매를 사용하여 제조되어 왔다. 그러나, 이들 촉매의 성질상, 중합체의 분자량 분포나 조성 분포의 제어에는 한계가 있었다.

근년, 조성 분포를 제어하기 쉬운 싱글 사이트 촉매 또는 싱글 사이트 촉매를 담체에 담지한 촉매를 사용하여, 분자량이 상대적으로 작은 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체와, 분자량이 상대적으로 큰 에틸렌 단독 중합체 또는 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 포함하는 성형성 및 기계적 강도가 우수한 에틸렌계 중합체를 연속 중합법에 의해 제조하는 방법이 여러 개 개시되어 있다.

일본국 특개평 11-106432호 공보에는 담지형 기하 구속형 싱글 사이트 촉매 (CGC/Borate계 촉매)를 사용하여 중합함으로써 얻어진 저분자량 폴리에틸렌과 고분자량 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체를 용융 블렌드함으로써 제조된 조성물이 개시되어 있다. 그러나, 그 조성물의 분자량 분포가 넓지 않기 때문에 그 조성물의 유동성이 뒤떨어지는 경우가 있다. 또한, 상기 공보의 특허청구 범위에 있어서는 에틸렌과 공중합시키는  $\alpha$ -올레핀의 바람직한 탄소수 범위가 개시되어 있지 않지만, 탄소수가 6 미만인 경우에는 기계 강도가 충분히 발휘되지 않는 것이 예상된다. 또한, 단단 (single stage) 중합품의 분자량 분포 (Mw/Mn)가 넓기 때문에, 충격 강도 등의 기계 물성에 있어서, 단단품(single stage product)의 분자량 분포가 좁은 것과 비교하여 충분하지 않은 것도 예상된다. 또한, 단단 중합품의 조성 분포가 넓다고 상기 강도가 뒤떨어진다고 하는 예상은 (주) 씨엠씨 출판 (CMC Publishing CO., LTD.), '기능 재료', 2001년 3 월호 50페이지 기재의 크로스 분별 (CFC) 데이터, 특개평 11-106432호 공보의 도 2에 기재된 크로스 분별 (CFC) 데이터로부터도 명백하다.

WO01/25328호 공보에는 CpTiNP(<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>와 보레이트 또는 알루미늄산으로 이루어지는 촉매계를 사용한 용액 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체가 개시되어 있다. 이 에틸렌계 중합체에 있어서는 분자량이 낮은 성분에 분기가 있기 때문에 결정 구조가 약하고, 따라서 기계 강도가 뒤떨어지는 것이 예상된다. 또한 저분자량 성분의 분자량이 비교적 크기 때문에 유동성이 뒤떨어지는 것이 예상된다. 게다가, 그 공보의 특허청구 범위에 있어서는 에틸렌과 공중합시키는  $\alpha$ -올레핀의 바람직한 탄소수 범위가 개시되어 있지 않지만, 탄소수가 6 미만인 경우는 기계 강도가 충분히 발휘하지 않는 것도 생각된다.

EP 1201711 A1호 공보에는 실리카에 담지한 에틸렌-비스-(4,5,6,7-테트라히드로-1-인덴일)지르코늄디클로라이드와 메틸알루미늄산으로 이루어지는 촉매계의 존재하에서, 슬러리 중합에 의해 얻어진 에틸렌계 중합체가 개시되어 있다. 이 에틸렌계 중합체 중 단단 중합품은 분자량 분포 (Mw/Mn)가 넓기 때문에, 단단품의 분자량 분포가 좁은 것과 비교하여 충격 강도 등이 뒤떨어지는 것이 예상된다. 또한, 분자량 분포가 넓다는 것은 활성종이 불균일한 것으로 추측되고, 그 결과로서 조성 분포가 넓어지고 피로 강도가 저하하는 것이 우려된다. 또한, 그 공보의 실시예의 일부에서는 분자량이 작은 단단 중합품과 분자량이 큰 단단 중합품을 용융 혼련하고 있다. 이러한 혼련법에서는 10  $\mu$ m를 넘는 연속한 결정 구조가 생성하는 일이 많아, 충분한 강도가 발휘되지 않는 경우가 있다고 예상된다.

특개 2002-53615호 공보에서는 실리카에 담지된 특정한 살리실알디민 배위자를 갖는 지르코늄 화합물 및 메틸알루미늄산으로 이루어지는 촉매계를 사용하여, 슬러리 중합하여 얻어지는 에틸렌계 중합체가 개시되어 있다. 그 공보의 특허청구 범위에 있어서는 에틸렌과 공중합하는  $\alpha$ -올레핀의 바람직한 탄소수 범위가 개시되어 있지 않지만, 그 공보의 실시예에서  $\alpha$ -올레핀으로서 사용되고 있는 1-부텐 (탄소 원자수 = 4)으로 얻어지는 에틸렌계 중합체에서는 탄소수가 적고, 기계 강도가 충분히 발휘하지 않는 것이 예상된다.

일반적으로, 에틸렌계 중합체는 다봉성 (multimodal) 분자량 분포를 나타낸다. 다봉간의 분자량 차이가 크면 용융 혼련에서는 섞이기 어렵기 때문에, 통상은 다단 중합이 채용된다. 다단 중합은 일반적으로 연속적으로 행해지는 일이 많다. 이러한 연속 다단 중합의 경우, 저분자량체를 생성하는 중합 환경에 있는 중합기 내에 체류하고 있는 시간과, 고분자량체를 생성하는 중합 환경에 있는 중합기 내에 체류하고 있는 시간과의 비에는 분포가 생기는 것이 보통이며, 특히 기상법이나 슬러리법과 같이 중합체가 입자 형상을 취하는 중합법의 경우에는 입자 간에 분자량의 차가 생기는 일이 있다. 이러한 분자량의 차는 특허 제821037호 공보 등에 기재된 지글러 촉매를 사용한 경우에서도 확인되었지만, 촉매가 멀티 사이트이기 때문에, 분자량 분포가 넓고, 그 때문에 통상의 용융 혼련에 의한 펠릿화에서도 중합 입자끼리는 서로 잘 섞였다. 한편, 싱글 사이트 촉매를 사용한 경우는 분자량 분포가 좁기 때문에 통상의 용융 혼련에 의한 펠릿화에서는 중합 입자끼리가 충분히 서로 섞이지 않는 일이 많다. 따라서, 중합 입자 형상의 이력이 남아, 그것이 원인으로 유동의 혼란이 생겨 외관이 악화되거나 기계 강도가 충분히 발현하지 않는 일이 있었다. 또한, 이러한 에틸렌계 중합체에서는 압출 스트랜드의 표면 조도로부터 구해지는 평활도 계수가 커지는 경향이 있었다.

특히 제821037호 공보 등에 기재된 지글러 촉매를 사용한 에틸렌 (공)중합체는 중합 중에 메틸 분기가 부생하기 때문에 분자쇄 중에 메틸 분기가 존재한다. 메틸 분기는 결정 중에 묻혀 결정을 약하게 하는 것이 알려져 있고 (예를 들면, Polymer, Vol. 31, 1999페이지, 1990년 참조), 그것이 원인으로 에틸렌 (공)중합체의 기계적 강도를 저하시켰다. 또한, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합에 있어서는  $\alpha$ -올레핀을 거의 함유하지 않는 경우는 딱딱하여 부서지기 쉬운 성분이 생성되고, 한편  $\alpha$ -올레핀이 과잉으로 공중합하는 경우는 부드러워서 결정 구조가 약한 성분이 생성되는 결과, 점착의 원인이 되는 경우가 있었다. 또한, 분자량 분포가 넓기 때문에, 저분자량체가 성형물 표면에 분말상 물질로서 부착하는 현상을 나타내는 등의 문제가 있었다.

특개평 9-183816호 공보 등에 기재된 메탈로센 촉매를 사용하는 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체는 중합 중에 메틸 분기가 부생하는 결과, 분자쇄 중에 메틸 분기가 존재한다. 메틸 분기는 결정 중에 묻혀 결정 구조를 약하게 한다. 그것이 기계적 강도를 저하시키는 원인이 되었다. 또한, 분자량이 극도로 큰 에틸렌계 중합체는 지금까지 개시되어 있지 않다.

크롭계 촉매를 사용한 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체는 장쇄 분기를 함유하기 때문에 분자의 넓어짐이 작고, 그 때문에 기계적 강도가 뒤떨어졌다. 또한, 중합 중에 메틸 분기가 부생하기 때문에, 분자쇄 중에 메틸 분기가 존재하였다. 메틸 분기는 결정 중에 묻혀 결정 구조를 약하게 한다. 그것이 기계적 강도를 저하시키는 원인이 되었다. 또한, 에틸렌과  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체의 경우는  $\alpha$ -올레핀을 거의 함유하지 않는 경우는 딱딱하여 부서지기 쉬운 성분이 생성되고, 한편으로  $\alpha$ -올레핀을 과잉으로 공중합한 경우는 점착의 원인이 되거나 부드러워서 결정 구조가 약한 성분이 생성되었다.

WO93/08221호 공보 등에 기재된 구속기하촉매 (constrained geometry catalyst; CGC)를 사용한 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체는 중합 중에 메틸 분기가 부생하기 때문에, 분자쇄 중에 메틸 분기가 존재하였다. 메틸 분기는 결정 중에 묻혀 결정 구조를 약하게 한다. 그것이 기계적 강도 저하의 원인이 되었다. 또한, 장쇄 분기를 함유하기 때문에 분자의 넓어짐이 작고, 그 때문에 기계적 강도가 불충분하였다.

고압 라디칼 중합법에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체는 중합 중에 메틸 분기나 장쇄 분기가 부생하기 때문에, 분자쇄 중에 메틸 분기나 장쇄 분기가 존재하였다. 메틸 분기는 결정 중에 묻혀 결정 강도를 약하게 한다. 그것이 기계적 강도를 저하시키는 원인이 되었다. 또한, 장쇄 분기를 함유하기 때문에 분자의 넓어짐이 작고, 분자량 분포가 넓으며, 그 때문에 기계적 강도가 뒤떨어졌다.

특개평 6-233723호 공보 등에 기재된 Ta, Nb 착체 함유 촉매를 사용하여 저온 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체는 GPC에 의해 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)과의 비 (Mw/Mn)가 작기 때문에, 성형성이 충분하지 않은 경우가 있었다.

#### [발명의 개시]

본 발명자들은 상기 종래 기술을 감안하여, 성형성이 우수하고, 또한 기계적 강도가 우수한 성형체가 얻어지는 에틸렌계 중합체에 관해서 예의 연구를 한 바,

탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.01 내지 1.20 mol% 함유하는 에틸렌계 중합체로, 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 하기 (1) 또는 (2) 중 어느 하나 이상을 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E)가 성형성이 우수하고, 또한 기계적 강도가 특히 우수하며, 외관이 우수한 성형체, 특히 블로 성형체, 파이프 및 파이프 이음매를 제공하는 것을 알아내어 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

- (1) 73 내지 76°C에서 용출하는 성분의 중량평균분자량 (Mw)이 4,000을 넘지 않는다.
- (2) 하기 관계식 (Eq-1)을 만족시킨다.

$$S_x/S_{total} \leq 0.1 \dots\dots (Eq-1)$$

(Eq-1 중,  $S_x$ 는 70 내지 85°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값이며,  $S_{total}$ 는 0 내지 145°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값이다.)

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)는 상기 요건에 더하여, 하기 (1') 내지 (7')의 요건을 모두 만족시키는 것이 바람직하다.

- (1') 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 1.00 mol% 함유한다.
- (2') 밀도 (d)가 945 내지 970 kg/m<sup>3</sup>의 범위에 있다.
- (3') 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 ( $[\eta]$ )가 1.6 내지 4.0 (dl/g)의 범위에 있다.
- (4') GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 70의 범위에 있다.
- (5') 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를  $T_1$  (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를  $T_2$  (°C)로 한 경우, ( $T_1 - T_2$ ) (°C)가 0 내지 11°C의 범위에 있다.
- (6') [ $(T_2-1)$  내지  $T_2$ ] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중에서, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 200,000 내지 800,000의 범위에 있다.
- (7') 95 내지 96°C에서 용출하는 성분의 GPC 곡선 중, 분자량이 100,000 이하의 영역에 있어서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 28,000을 넘지 않는다.

이 에틸렌계 중합체를 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 (E')라고 부르는 경우가 있다.

본 발명에 관한 더욱 바람직한 에틸렌계 중합체는 상기 요건에 더하여, <sup>13</sup>C-NMR로 측정된 메틸 분기가 탄소 원자 1000 개 당 0.1개 미만이라는 요건 (이하의 설명에서는 요건 (1''))으로 부르는 경우가 있다)을 만족시킨다. 이러한 에틸렌계 중합체를 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 (E'')라고 부르는 경우가 있다.

본 발명에 관한 특히 바람직한 에틸렌계 중합체는 상술한 모든 요건에 더하여, 하기 요건 (1''') 및 (2''')을 동시에 만족시킨다.

- (1''') GPC 곡선을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리했을 때에, 각각의 곡선의 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 1.5 내지 3.5, 고분자량측에 분리된 곡선의 중량평균분자량 ( $Mw_2$ )이 200,000 내지 800,000이며,
- (2''') 압출 스트랜드의 표면 조도로부터 구해지는 평활도 계수 (R)가 20  $\mu$ m를 넘지 않는다.

이하의 설명에서는 이 에틸렌계 중합체를 에틸렌계 중합체 (E''')라고 부르는 경우가 있다.

본 발명의 에틸렌계 중합체 (E)를 블로 성형체에 응용하는 경우, 에틸렌계 중합체 (E)가 만족시켜야 할 상술한 요건에 더하여, 하기 요건 (1<sub>B</sub>) 내지 (3<sub>B</sub>)를 동시에 만족시키는 것이 바람직하다.

- (1<sub>B</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 0.20 mol% 함유한다.

(2<sub>B</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 30의 범위이다.

(3<sub>B</sub>) 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 5°C의 범위이다.

이하의 설명에서는 상기 에틸렌계 중합체를 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)라고 부르는 경우가 있다.

또한, 블로 성형체용의 더욱 바람직한 에틸렌계 중합체는 상기 요건 (1<sub>B</sub>) 내지 (3<sub>B</sub>)에 더하여 하기 요건 (1<sub>B</sub>') 및 (2<sub>B</sub>')을 동시에 만족시키는 것이 바람직하고 [이 에틸렌계 중합체를, 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>')라고 부르는 경우가 있다.], 특히 바람직하게는 하기 요건 (1<sub>B</sub>')을 만족시키는 것이 바람직하다 [이 에틸렌계 중합체를, 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>'')라고 부르는 경우가 있다.].

(1<sub>B</sub>') ASTM-D-790에 준거하여, 23°C에서 측정된 굴곡 탄성률이 1,500 내지 1,800 MPa의 범위이다.

(2<sub>B</sub>') ASTM-D-1693에 준거하여 측정된 50°C에 있어서의 내환경 응력 파괴성 ESCR (hr)이 10시간 이상에서 비파괴이다.

(1<sub>B</sub>'') 동적 점탄성 장치를 사용하여 측정된 190°C, 각주파수 100 rad/sec에 있어서의 tanδ (= 손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')가 0.7 내지 0.9이다.

또한, 블로 성형체용 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>), (E<sub>B</sub>') 및 (E<sub>B</sub>'')에 있어서는 에틸렌계 중합체 (E)가 상기 요건 (1) 내지 (7)도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E')인 것이 바람직하고, 에틸렌계 중합체 (E')가 상기 요건 (1'')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E'')인 것이 더욱 바람직하고, 또한 에틸렌계 중합체 (E'')가 상기 요건 (1''') 및 (2''')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E''')인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)를 파이프 용도로 응용하는 경우, 에틸렌계 중합체 (E)가 만족시켜야 할 상술한 요건에 더하여, 하기 요건 (1<sub>P</sub>) 및 (2<sub>P</sub>)을 동시에 만족시키는 것이 바람직하다.

(1<sub>P</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.10 내지 1.00 mol% 함유한다.

(2<sub>P</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 11 내지 70의 범위이다.

이하의 설명에서는 이 에틸렌계 중합체를 에틸렌계 중합체 (E<sub>P</sub>')라고 부르는 경우가 있다.

또한, 파이프용의 더욱 바람직한 에틸렌계 중합체는 상기 요건 (1<sub>P</sub>) 및 (2<sub>P</sub>)에 더하여 하기 요건 (1<sub>P</sub>') 및 (2<sub>P</sub>')을 동시에 만족시키는 것이 바람직하다 [상기 에틸렌계 중합체를, 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 (E<sub>P</sub>'')라고 부르는 경우가 있다.].

(1<sub>P</sub>') JIS K-6744에 준거하여, 80°C에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실용력이 13 MPa 내지 17 MPa, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실용력이 12 내지 16 MPa이다.

(2<sub>P</sub>') JIS K-7118에 준거하여, 23°C에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실용력 (S) (MPa)과 밀도 (d)가 하기 관계식 (Eq-2)을 만족시킨다.

$$(0.12d - 94.84) < S < (0.60d - 550.00) \dots\dots (Eq-2)$$

또한, 파이프용의 에틸렌계 중합체 (E<sub>p'</sub>) 및 (E<sub>p''</sub>)에 있어서는 에틸렌계 중합체 (E)가 상기 요건 (1) 내지 (7)도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E')인 것이 바람직하고, 에틸렌계 중합체 (E)가 상기 요건 (1'')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E'')인 것이 더욱 바람직하며, 또한 에틸렌계 중합체 (E'')가 상기 요건 (1''') 및 (2''')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E''')인 것이 특히 바람직하다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체는 블로 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 파이프나 이형(異形) 등의 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체 등으로 성형할 수 있다. 또한, 섬유, 모노필라멘트, 부직포 등에 사용할 수 있다. 이들 성형체에는 에틸렌계 중합체로 이루어지는 부분과 다른 수지로 이루어지는 부분을 포함하는 성형체 (적층체 등)가 포함된다. 또한, 그 에틸렌계 중합체는 성형 과정에서 가교된 것을 사용해도 된다. 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체를, 상기의 성형체 중에서, 블로 성형체 및 파이프나 이형 등의 압출 성형체에 사용하면 우수한 특성을 부여한다.

### 산업상 이용 가능성

본 발명의 에틸렌계 중합체는 성형성이 우수하고 기계적 강도가 우수하며 외관이 우수한 성형체를 제공한다. 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체는 블로 성형체 및 파이프나 이형 등의 압출 성형체에 사용하면 우수한 특성을 부여한다.

### 도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 CFC 등고선도이다.

도 2는 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 저온측에서 본 3차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>2</sub>이다.

도 3은 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 고온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>1</sub>이다.

도 4는 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 피크 온도 [(T<sub>2</sub>-1) 내지 T<sub>2</sub>](°C)에서의 용출 성분의 GPC 곡선이다.

도 5는 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 73 내지 76 (°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.

도 6은 실시예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 95 내지 96 (°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.

도 7은 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 CFC 등고선도이다.

도 8은 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 저온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>2</sub>이다.

도 9는 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 고온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>1</sub>이다.

도 10은 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 피크 온도 [(T<sub>2</sub>-1) 내지 T<sub>2</sub>] (°C)에서의 용출 성분의 GPC 곡선이다.

도 11은 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 73 내지 76 (°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.

도 12는 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 95 내지 96 (°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.

도 13은 비교예 1에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 0 내지 145 (°C)에서 용출하는 성분의 용출 곡선과 성분량의 적분치를 표시한 그래프이다.

도 14는 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 CFC 등고선도이다.

도 15는 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 저온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>2</sub>이다.

도 16은 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 고온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와 T<sub>1</sub>이다.

- 도 17은 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 피크 온도  $[(T_2-1) \text{ 내지 } T_2]$  ( $^{\circ}\text{C}$ )에서의 용출 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 18은 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 73 내지 76 ( $^{\circ}\text{C}$ )에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 19는 비교예 5에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 95 내지 96 ( $^{\circ}\text{C}$ )에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 20은 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 CFC 등고선도이다.
- 도 21은 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 저온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와  $T_2$ 이다.
- 도 22는 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 고온측에서 본 3 차원 GPC 차트 (조감도)와  $T_1$ 이다.
- 도 23은 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 피크 온도  $[(T_2-1) \text{ 내지 } T_2]$  ( $^{\circ}\text{C}$ )에서의 용출 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 24는 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 73 내지 76 ( $^{\circ}\text{C}$ )에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 25는 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 95 내지 96 ( $^{\circ}\text{C}$ )에서 용출하는 성분의 GPC 곡선이다.
- 도 26은 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 0 내지 145 ( $^{\circ}\text{C}$ )에서 용출하는 성분의 용출 곡선과 성분량의 적분치를 표시한 그래프이다.
- 도 27은 몇몇 실시예와 비교예에 관해서 CFC 측정에서 얻어진 용출 성분량의 농도 적산 (전체 = 100%)을 나타낸 도면이다.
- 도 28은 GPC 분리 해석의 일례를 나타낸 GPC 차트이다.
- 도 29는 에틸렌계 중합체의 결정 구조의 측정 결과 (75배)의 일례이다.
- 도 30은 에틸렌계 중합체의 결정 구조의 측정 결과 (150배)의 일례이다.
- 도 31은 핀치오프부의 모식도이다.
- 도 32는 23 $^{\circ}\text{C}$  인장 피로 시험을 위한 시험편을 나타낸다.
- 도 33은 실시예와 비교예의 80 $^{\circ}\text{C}$  인장 피로 시험 결과의 비교를 나타낸 도면이다.
- 도 34는 실시예와 비교예의 23 $^{\circ}\text{C}$  인장 피로 시험 결과의 비교를 나타낸 도면이다.
- 도 35는 실시예와 비교예의 23 $^{\circ}\text{C}$  인장 피로 시험 결과를 시료의 밀도에 대해서 플롯한 도면이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

이하, 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E), 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ ) 및 이것으로 이루어지는 블로 성형체, 및 파이프에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ ) 및 이것으로 이루어지는 파이프 또는 파이프 이음매에 관해서, 발명을 실시하기 위한 최량의 형태를 순차적으로 설명하고, 이어서 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체의 대표적인 제조 방법 및 본 발명에 관한 각종의 측정법을 설명하며, 최후에 실시예에 관해서 설명한다.

에틸렌계 중합체 (E)

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)는 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.01 내지 1.20 mol% 함유하는 에틸렌계 중합체이며, 통상은 에틸렌의 단독 중합체와 에틸렌/탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체로 이루어진다.

여기서 탄소 원자수가 6 내지 10인  $\alpha$ -올레핀 (이하 단순히 ' $\alpha$ -올레핀'으로 약칭하는 경우가 있다.)으로는 예를 들면, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 3-메틸-1-펜텐, 1-옥텐, 1-데센 등을 들 수 있다. 본 발명에 있어서는 이들  $\alpha$ -올레핀 중에서, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-옥텐에서 선택되는 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)는 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 하기 요건 (1) 또는 (2)의 어느 것을 만족시키는 것을 특징으로 하고 있다.

(1) 73 내지 76°C에서 용출하는 성분의 중량평균분자량 (Mw)이 4,000을 넘지 않는다.

(2) 하기 관계식 (Eq-1)을 만족시킨다.

$$S_x/S_{total} \leq 0.1 \dots\dots (Eq-1)$$

(Eq-1 중,  $S_x$ 는 CFC에 있어서 70 내지 85°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값이며,  $S_{total}$ 는 0 내지 145°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값이다.)

이러한 에틸렌계 중합체 (E)는 성형체에 응용한 경우, 피로 특성 등의 장기 물성 등이 우수하다. 이하, 요건 (1) 및 (2)에 관해서 구체적으로 설명한다.

[요건 (1)]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)는 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 73 내지 76°C에서 용출하는 성분의 GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)이 4,000을 넘지 않는다. 보다 구체적으로 기술하면, 분자량이  $10^8$  이하의 영역에 있어서 검출되는 GPC 피크에 관해서의 중량평균분자량 (Mw)이 4,000을 넘지 않는다. 중량평균분자량 (Mw)의 바람직한 범위는 2,000 내지 4,000이며, 더욱 바람직하게는 2,500 내지 3,500의 범위이다. 이러한 에틸렌계 중합체는  $\alpha$ -올레핀이 공중합한 고분자량 성분의 함유량이 적은 것, 또는 비교적 분자량이 낮고 또한 단쇄 분기를 갖는 성분을 함유하지 않는 것을 의미하고, 그 경우 성형체로서의 피로 강도 등의 장기 물성이 우수하다. 특개평 11-106432호 공보 기재의 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체는 조성 분포가 넓기 때문에 그 범위를 만족시키지 않고, WO01/25328호 공보 기재의 에틸렌계 중합체는 비교적 분자량이 작은 성분에도  $\alpha$ -올레핀이 공중합한 것에 의한 단쇄 분기가 존재하기 때문에 그 범위를 만족시키지 않는다. 종래의 지글러 촉매나 크롬 촉매 등으로 이루어지는 에틸렌계 중합체도 조성 분포가 넓기 때문에 그 범위를 만족시키지 않는다.

후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하고, 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로 말하면, 본원 실시예 3에 기재된 조건으로 중합하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 73 내지 76°C에서 용출하는 성분의 중량평균분자량 (Mw)이 2,900이며, 촉매나 중합 온도를 변경하지 않는 한, 또한 제 1 중합기에  $\alpha$ -올레핀을 공급하지 않는 한, 또한, 제 2 중합기에 공급하는  $\alpha$ -올레핀, 이 경우 1-헥센을 900 g/hr 이상으로 하지 않는 한, 그 중량평균분자량 (Mw)은 4,000 미만으로 된다.

[요건 (2)]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E)는 크로스 분별 CFC에 있어서, 70 내지 85°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값을  $S_x$ , 0 내지 145°C에서 용출하는 성분에 의거하는 전체 피크의 면적 합계값을  $S_{total}$ 로 한 경우, 하기 식 (Eq-1)으로 나타내는 관계를 만족시킨다.

$$S_x/S_{total} \leq 0.1 \dots\dots (Eq-1)$$

요건 (2)을 만족시키는 이러한 에틸렌계 중합체는 요건 (1)의 항에서 기술한 내용과 동일하게,  $\alpha$ -올레핀이 공중합한 고분자량 성분의 함유량이 적은 것, 또는 비교적 분자량이 낮고 동시에 단쇄 분기를 갖는 성분을 함유하지 않는 것을 의미해,

그 경우 성형체로서의 피로 강도 등의 장기 물성이 우수하다. 특개평 11-106432호 공보 기재의 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체는 조성 분포가 넓기 때문에 상기 식 (Eq-1)의 관계를 만족시키지 않고, WO01/25328호 공보 기재의 에틸렌계 중합체는 비교적 분자량이 작은 성분에도  $\alpha$ -올레핀이 공중합한 것에 의한 단쇄 분기가 존재하기 때문에 상기 식 (Eq-1)의 관계를 만족시키지 않는다. 종래의 지글러 촉매나 크롬 촉매 등으로 이루어지는 에틸렌계 중합체도 조성 분포가 넓기 때문에 상기 식 (Eq-1)의 관계를 만족시키지 않는다. 또한 상기 식 (Eq-1)에 있어서의  $S_x$  및  $S_{total}$ 는 C-H 결합의 신축 진동의 적외 분석에 의거하는 값이므로,  $S_x/S_{total}$ 의 값은 원칙적으로 70 내지 85°C에서 용출하는 성분의, 0 내지 145°C에서 용출하는 성분에서 차지하는 중량%와 동일하다. 통상, 본 발명의 에틸렌계 중합체에 대해서는 0 내지 145°C의 영역의 스캔으로 전체 성분이 용출하기 때문에,  $S_x/S_{total}$ 의 값은 에틸렌계 중합체의 단위 중량에서 차지하는 70 내지 85°C에서의 용출 성분량의 중량%라고도 말할 수 있다.

후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로 말하면, 본원 실시예 3에 기재된 조건으로 중합하면, 얻어진 에틸렌계 중합체의 크로스 분별(CFC)에 있어서 상기 식 (Eq-1)의 좌변, 즉  $(S_x/S_{total})$ 의 값은 0.042이며, 촉매나 중합 온도를 변경하지 않는 한, 또한 제 1 중합기에  $\alpha$ -올레핀을 공급하지 않는 한, 또한, 제 2 중합기에 공급하는  $\alpha$ -올레핀, 이 경우 1-헥센을 900 g/hr 이상으로 하지 않는 한,  $(S_x/S_{total})$ 의 값은 상기 관계식 (Eq-1)을 만족시킨다.

상기 에틸렌계 중합체 (E) 중에서 더욱 바람직한 형태는 하기 요건 (1') 내지 (7')를 만족시키는 에틸렌계 공중합체 (E')이다.

- (1') 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 1.00 mol% 함유한다.
- (2') 밀도(d)가 945 내지 970 kg/m<sup>3</sup>의 범위에 있다.
- (3') 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 ( $[\eta]$ )가 1.6 내지 4.0(dl/g)의 범위이다.
- (4') GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 70의 범위이다.
- (5') 크로스 분별 (CFC)에 있어서 피크 정점의 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출 온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출 온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 11°C의 범위이다.
- (6') 크로스 분별 (CFC)에 있어서 [(T<sub>2</sub>-1) 내지 T<sub>2</sub>] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중에서, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 200,000 내지 800,000의 범위이다.
- (7') 크로스 분별 (CFC)에 있어서 95 내지 96°C에서 용출하는 성분의 GPC 곡선 중 분자량이 100,000 이하의 영역에 있어서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 28,000을 넘지 않는다.

이하, 요건 (1') 내지 (7')에 관해서 순차 구체적으로 설명한다.

[요건 (1')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E')는 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 통상 0.02 내지 1.00 mol% 함유한다. 에틸렌계 중합체 (E')가 에틸렌 단독 중합체를 포함하지 않는 경우, 즉 에틸렌과 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체만인 경우는 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 99 내지 99.98 mol%, 바람직하게는 99.5 내지 99.98 mol%, 보다 바람직하게는 99.6 내지 99.98 mol%의 비율로 존재하고,  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.02 내지 1 mol%, 바람직하게는 0.02 내지 0.5 mol%, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 0.4 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 에틸렌계 중합체 (E')는 에틸렌 단독 중합체를 함유하고 있고, 그 경우 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 부분의 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 95 내지 99.96 mol%, 바람직하게는 97.5 내지 99.96 mol%, 보다 바람직하게는 98 내지 99.96 mol%의 비율로 존재하고,  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 0.04 내지 5 mol%, 바람직하게는 0.04 내지 2.5 mol%, 보다 바람직하게는 0.04 내지 2.0 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한 에틸렌 단독 중합체를 포함하는 경우이더라도 전체 중합체에 차지하는  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.02 내

지 1 mol%, 바람직하게는 0.02 내지 0.5 mol%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.4 mol%이다. α-올레핀의 탄소수가 5개 이하인 경우, α-올레핀이 결정 중에 혼입되는 확률이 높아지고 (Polymer, Vol. 31, 1999페이지, 1990년 참조), 그 결과 강도가 약해지므로 바람직하지 않다. α-올레핀의 탄소수가 10개를 넘으면, 유동의 활성화 에너지가 커지고, 성형시의 점도 변화가 커서 바람직하지 않다. 또한, α-올레핀의 탄소수가 10개를 넘으면, 측쇄 (에틸렌과 공중합한 α-올레핀에 기인하는 분기)가 결정화하는 경우가 있고, 그러면 비결정부가 약해지므로, 바람직하지 않다.

[요건 (2') 및 요건 (3')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E')의 밀도 (d)는 945 내지 970 kg/m<sup>3</sup>, 바람직하게는 947 내지 969 kg/m<sup>3</sup>, 보다 바람직하게는 950 내지 969 kg/m<sup>3</sup>, 135°C 데칼린 중에서 측정된 극한 점도 ([η])가 1.6 내지 4.0 dl/g, 바람직하게는 1.7 내지 3.8 dl/g, 보다 바람직하게는 1.8 내지 3.7 dl/g의 범위에 있다. 밀도 및 극한 점도가 이들 범위에 있는 에틸렌계 중합체는 경도와 성형성의 밸런스가 우수하다. 예를 들면 중합기에로의 수소, 에틸렌, α-올레핀의 공급량비, 에틸렌 단독 중합체와 에틸렌-α-올레핀 공중합체와의 중합량비 등을 변경함으로써, 상기 수치 범위 내에서 값을 증감시킬 수 있다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 3의 슬러리 중합에 있어서, 계 내를 균일하게 되도록 교반하면서 중합을 행하면, 밀도가 953 kg/m<sup>3</sup>, [η]가 3.10 dl/g이 되고, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 6.0 kg/hr, 수소를 0.45 Nl/hr, 1-헥센을 300 g/hr로 하면, 밀도가 944 kg/m<sup>3</sup>, [η]가 3.6 dl/g이 되고, 제 1 중합조에 공급하는 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소는 125 Nl/hr, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 3.0 kg/hr, 수소를 0.07 Nl/hr, 1-헥센을 30 g/hr로 하면 밀도가 968 kg/m<sup>3</sup>, [η]가 2.10 dl/g이 된다.

[요건 (4')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E')는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 Mw/Mn (Mw: 중량평균분자량, Mn: 수평균분자량)이 통상 5 내지 70, 바람직하게는 5 내지 50의 범위에 있다. 후술하는 촉매계를 사용하여 후술하는 다단 중합을 실시할 때에, 각 성분의 분자량 및 중합량비를 제어함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다.

예를 들면, 각 성분의 분자량차를 넓게 함으로써 Mw/Mn는 크게 할 수 있다. Mw/Mn이 상기 범위에 있는 중합체는 기계적 강도와 성형성과의 밸런스가 우수하다. 구체적으로는 본원 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하면, Mw/Mn은 14.8이 된다. 여기서, 제 1 중합조에 공급하는 에틸렌을 5.0 kg/hr에서 7.0 kg/hr, 수소를 57 Nl/hr에서 125 Nl/hr로 변경하면, 제 1 중합조에서 생성하는 에틸렌 중합체의 분자량이 작아짐에 따라 Mw/Mn은 18 정도로, 한편, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 4.0 kg/hr에서 3.3 kg/hr, 수소를 0.2 Nl/hr에서 0.07 Nl/hr로 변경하면, 제 2 중합조에서 생성하는 에틸렌계 중합체의 분자량이 커짐에 따라 Mw/Mn는 22 정도가 된다. 또는 제 1 중합조에 공급하는 수소를 52 Nl/hr, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 6.0 kg/hr, 수소를 0.45 Nl/hr, 1-헥센을 200 g/hr로 하면, Mw/Mn는 12 정도가 된다.

[요건 (5')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체의 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서, 분자량이 100,000 미만에서, 가장 강한 피크의 정점의 용출 온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서, 가장 강한 피크의 정점의 용출 온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 11°C의 범위에 있고, 바람직하게는 0 내지 10°C의 범위에 있으며, 더욱 바람직하게는 0 내지 9°C의 범위에 있다. 또한 본 발명에 관한 CFC 분석에 있어서의 '피크'란, 예를 들면 도 2에 관해서 설명하면, 용질의 분포 (크로마토그램), 즉 산의 형상 전체를 나타내고, '가장 강하다 (또는 가장 피크 강도가 강하다)'란 산의 높이가 가장 높다는 것이며, '피크의 정점'이란 미분치가 제로 (즉, 산의 정점)가 되는 점을 말한다. 또한 산의 정점이 존재하지 않는 경우에는 미분치가 제로에 가장 가까운 점 (즉, 솔더) 부분을 가리킨다.

이러한 에틸렌계 중합체는 후술하는 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다.

α-올레핀의 공중합량을 특정 범위로 증감시킴으로써, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>)를 이 범위 내에서 증감시킬 수 있다. 구체적으로는 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 분자량이 다른 2개의 피크가 존재하고, 용출 성분의 피크 분자량이 100,000 보다 낮고, 가장 피크 강도가 강한 피크의 온도 (T<sub>1</sub>)와 용출 성분의 피크 분자량이 100,000 이상에서, 가장 피크 강도가 강한 피크의 온도 (T<sub>2</sub>)와의 온도차 (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 6°C가 된다. 제 2 중합기에 공급하는 1-헥센량을 130 g/hr에서 50g/hr로 변경함으로써, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 1°C가 되고, 200 g/hr로 변경함으로써, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 11°C가 된다.

[요건 (6')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E')의 크로스 분별 (CFC)에 있어서, 상기  $T_2$  (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 200,000 내지 800,000의 범위에 있다. 또한  $T_2$  (°C)에서 용출한 분획이란 [( $T_2-1$ ) 내지  $T_2$ ] (°C)에서 용출한 성분을 가리킨다. 이러한 에틸렌계 중합체는 피로 특성 등의 장기 물성과 성형성의 밸런스 등이 우수하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 공중합체를 제조하도록 중합 환경에 공급하는  $\alpha$ -올레핀량, 수소량, 에틸렌량 등을 증감시킴으로써  $T_2$  (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중, 가장 분자량이 높은 피크의 정점의 분자량을 특정 범위로 증감시킬 수 있다. 구체적으로 말하면, 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 상기 [( $T_2-1$ ) 내지  $T_2$ ] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 493,000이 된다. 제 2 중합기에 공급하는 1-헥센량을 130 g/hr에서 200 g/hr로, 에틸렌 4.0 kg/hr를 6.0 kg/hr로, 수소 0.2 NI/hr를 0.45 NI/hr로 변경하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 상기 [( $T_2-1$ ) 내지  $T_2$ ] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중, 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 분자량은 361,000이 되고, 제 2 중합기에 공급하는 수소 0.2 NI/hr를 0.1 NI/hr로 변경하면 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 상기 [( $T_2-1$ ) 내지  $T_2$ ] (°C)에서 용출한 분획의 GPC 곡선 중, 가장 분자량이 높은 피크의 정점의 분자량은 680,000이 된다. 종래 알려져 있는 메탈로센 촉매에서는 분자량 분포가 좁고, 또한 이러한 분자량이 높은 에틸렌계 공중합체는 얻어지지 않았다.

[요건 (7')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체의 크로스 분별 (CFC)에 있어서 95 내지 96°C에서 용출하는 성분의 GPC 곡선 중, 가장 강한 피크의 정점의 분자량이 28,000을 넘지 않는다. 통상은 15,000 내지 27,000의 범위에 있다. 이러한 에틸렌계 중합체는 분자량이 낮고 또한 단쇄 분기를 갖는 성분을 함유하지 않는 것을 의미하고, 그 경우 피로 강도 등의 장기 물성이 우수하다.

후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로 말하면, 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 95 내지 96°C에서 용출하는 성분의 GPC 곡선 중, 가장 강한 피크의 정점의 분자량은 22,000이며, 촉매나 중합 온도를 변경하지 않는 한, 또한 제 1 중합기에  $\alpha$ -올레핀을 공급하지 않는 한, 또한, 제 2 중합기에 공급하는 수소량을 10 NI/hr 이상으로 하지 않는 한, 상기 Mw는 이 범위가 된다. WO01/25328호와 같이 저분자량 성분에도 분기가 존재하는 경우에는 저분자량 성분의 결정성이 저하하기 때문에 동일한 용출 온도에서도 보다 분자량이 큰 성분이 용출하여, 이 요건을 만족시키지 않는다.

상기 에틸렌계 중합체 (E') 중에서 더욱 바람직한 형태는  $^{13}\text{C}$ -NMR로 측정된 메틸 분기가 탄소 원자 1000개당 0.1개 미만, 바람직하게는 0.08개 미만인 에틸렌계 중합체 (E'')이다. 이러한 중합체는 결정 구조가 튼튼하기 때문에, 기계적 강도가 우수하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 제조되는 에틸렌계 중합체는 검출 한계 (탄소 원자 1000개당 0.08 개) 이하이기 때문에, 메틸 분기는 검출되지 않는다.

상술한 에틸렌계 중합체 (E'') 중에서, 특히 바람직한 형태는 하기 요건 (1''') 내지 (2''')를 동시에 만족시키는 에틸렌계 공중합체 (E''')이다.

(1''') GPC 곡선을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리한 때에, 각각의 곡선의 중량평균분자량 ( $M_w$ )과 수평균분자량 ( $M_n$ )의 비 ( $M_w/M_n$ )가 1.5 내지 3.5의 범위에 있고, 고분자량측에 분리된 곡선의 중량평균분자량 ( $M_{w2}$ )이 200,000 내지 800,000에 있다.

(2''') 압출 스트랜드의 표면 조도로부터 구해지는 평활도 계수 (R)가 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다.

이하, 요건 (1''') 및 (2''')에 관해서 구체적으로 설명한다.

[요건 (1''')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E''')는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 분자량 곡선 (GPC 곡선)을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리한 때에, 각각의 곡선의 중량평균분자량 ( $M_w$ )/수평균분자량 ( $M_n$ )이 통상 1.5 내지 3.5, 바람직하게는 1.5 내지 3.2의 범위에 있다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여, 후술하는 바와 같은 단단 중합을 실시하여, 그 때에 선택하는 촉매 화합물의 종류나, 단단 중합할 때의 단수 및 각 성분의 분자량을 제어함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 기상으로 중합하면  $M_w/M_n$ 를 크게, 한편 슬러리상으로 중합하면 제열이나 모노머 확산이 보다 균일하게 되기 때문에  $M_w/M_n$ 를 작게 하는 것이 가능하다. 게다가, 촉매 성분을 담체에 담지하지 않고 사용하면, 균일계에 가까워지기 때문에  $M_w/M_n$ 은 작아진다. 특개평 11-106432호 공보에 기재된 담지형 기하 구속형 싱글 사이트 촉매 (CGC/Borate)를 사용하여 슬러리 중합한 경우나, EP 1201711 A1호 공보에 기재된 실리카에 담지한 에틸렌-비스(4,5,6,7-테트라 히드로-1-인데닐)지르코늄디클로라이드와 메틸알루목산으로 이루어지는 촉매계를 사용하여 슬러리 중합한 경우에는 단단 중합의  $M_w/M_n$ 이 4 이상이 되어, 본원 청구 범위를 만족시키지 않는다. 또한 본원 실시예 1에 기재된 촉매를 사용하여 80°C 슬러리 단단 중합하여 얻어지는 에틸렌계 중합체의  $M_w/M_n$ 은 2.3 정도이다.

또한, 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E''')의 GPC 곡선을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리했을 때에, 고분자량측에 분리된 곡선의 중량평균분자량 ( $M_w$ )이 200,000 내지 800,000의 범위에 있다. 에틸렌계 중합체를 제조할 때의 수소, 에틸렌,  $\alpha$ -올레핀랑비를 선택함으로써  $M_w$ 가 이 범위의 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로 말하면, 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하면, GPC 곡선을 2개의 대수 정규 분포 곡선으로 분리했을 때에, 고분자량측에 분리된 곡선의 중량평균분자량 ( $M_w$ )은 416,000이 된다. 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 6.0 kg/hr, 수소를 0.35 NI/hr, 1-헥센을 200 g/hr로 하면,  $M_w$ 는 312,000이 되고, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 3.0 kg/hr, 수소를 0.07 NI/hr, 제 2 중합조에 공급하는 1-헥센을 30 g/hr로 하면,  $M_w$ 는 539,000이 된다.  $M_w$ 가 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체는 강도와 성형성과의 밸런스가 우수하다.

#### [요건 (2'')]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E''')는 압출 스트랜드의 표면 조도로부터 구해지는 평활도 계수 (R)가 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않고, 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다. 기상 중합법이나 슬러리 중합법과 같이, 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체가 입자상인 경우에는 용융 혼련 등의 후 처리를 실시해도 중합 입자가 완전히 서로 섞여 분산하지 않고 점도가 다른 부분이 얼룩으로 남는 경우가 있다. 그 경우, 용융 수지를 튜브 또는 스트랜드상으로 압출하면, 표면이 거칠어진다. 그 경우에는 제품을 성형한 경우에도 동일하게 거칠어진다. 그 정도는 표면 조도 측정으로부터 구해지는 평활도 계수 (R)에 의해 구해진다. 통상, 기상 중합법이나 슬러리 중합법으로 제조되는 에틸렌계 중합체 입자의 크기는 수십  $\mu\text{m}$  내지 2 mm 정도이며, 중합 입자의 형상 이력이 남아 있으면, 압출물 표면이 거칠어져 R가 20  $\mu\text{m}$ 보다 커지고, 예를 들면 후술하는 바와 같은 중합 방법을 선택하면, R이 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는 통상은 15  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. R가 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않으면, 0 내지 20  $\mu\text{m}$ 에서의 변동은 필름 성형시의 이물 혼입이나 다이의 흠집, 측정 오차 등의 본질과는 관계가 없는 것에서 생길 수 있다. 따라서, R는 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는 것에 의미가 있다. R의 값이 20  $\mu\text{m}$ 를 넘는 에틸렌계 중합체는 예를 들면 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체 파우더를 동양정기사 (TOYO SEIKI Co., Ltd.) 제 라보플라스토밀 (Labo-Plastomil) (배치식 이방향 회전 2축 혼련기)을 사용하여 190°C, 25 rpm, 15분 등 매우 긴 시간 용융 혼련하면 R이 20  $\mu\text{m}$ 를 밑도는 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다. 혼련하는 시간의 길이를 더욱 길게 함으로써 R을 더욱 작게 함은 가능하다. 단, 분해나 가교에 수반하는 구조 변화를 수반하는 경우가 있다. 또한, R의 값이 20  $\mu\text{m}$ 를 넘는 에틸렌계 중합체를, 예를 들면 파라크실렌과 같은 양용매 (good solvent) 500 ml에 대해서 5 g 정도의 비율로 용해시킨 후 빙냉한 5배량 정도의 아세톤 등의 빈용매 (poor solvent) 중에 10 ml/분 정도의 속도로 석출시킨 후, 건조시키고 나서 용융 혼련하면, R의 값이 10  $\mu\text{m}$  이하의 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다. R이 상기 값을 넘지 않는 중합체는 중합 입자의 이력이 없고 균질하기 때문에 기계적 강도가 특히 우수하고 유동도 균질하게 되므로 성형체의 표면이 평활하여 외관이 우수하다. 본원 실시예 1에 나타내는 바와 같이, 배치식으로 2단 중합을 실시한 경우에는 장시간의 용융 혼련을 행하지 않아도 R이 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는다. 또한, 실시예 3에서 얻어지는 에틸렌계 중합체 중, 제 1 중합기로부터 에틸렌 단독 중합체를 빼내, 별도로 제 2 중합기의 조건으로 단단 슬러리 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체를 용융 혼련하는 것으로도 R이 20  $\mu\text{m}$ 를 넘지 않는 에틸렌계 중합체를 얻어지는 경우가 있다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E), (E'), (E'') 및 (E''')는 190°C에서 용융하여, 20°C로 냉각한 0.5 mm 두께의 프레스 시트의 마이크로톰 절편을 편광 현미경으로 관찰했을 때에, 10  $\mu\text{m}$ 를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는 것을 특징으로 한다.

구체적으로 말하면, 190℃에서 용융하여, 20℃로 냉각한 0.5 mm 두께 프레스 시트의 마이크로톱 절편을 편광 현미경으로 관찰했을 때에, 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는다. 이러한 에틸렌계 중합체는 기계 강도가 우수하다. 예를 들면 본원 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체 파우더를 동양정기사 (TOYO SEIKI Co., Ltd.) 제 라보플라스토밀 (Labo-Plastomil) (배치식 이방향 회전 2축 혼련기)을 사용하여 190℃, 25 rpm, 10분 이상 등 어느 정도 긴 시간 용융 혼련하면 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다. 또한, 실시예 1에 나타내는 바와 같이, 배치식으로 2단 중합을 실시한 경우에는 극히 단시간의 용융 혼련을 행하는 것만으로 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는 에틸렌계 중합체를 얻을 수 있다. 한편, 실시예 3에서 얻어지는 에틸렌계 중합체 중, 제 1 중합기로부터 에틸렌 단독 중합체를 빼내, 별도로 제 2 중합기의 조건에서 단단 슬러리 중합에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체를 용융 혼련한 경우에는 혼련시간을 길게 해도 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰된다.

또한, 본 발명의 에틸렌계 중합체 (E) 내지 (E''')를 얻기 위한 중합이 슬러리상, 또는 기상에서 실시되는 것이 바람직하다. 슬러리상, 또는 기상에서 중합, 바람직하게는 단단 중합하면, 촉매의 활성점 1개에 대응하는 1차 입자 오더 (나노미터 오더)에서는 분자량이 크게 다른 2종의 에틸렌계 중합체가 중합시에 혼합되므로 바람직하다.

#### 블로 성형체에 바람직하게 사용되는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E), 바람직하게는 (E'), 더욱 바람직하게는 (E''), 특히 바람직하게는 (E''') 중에서, 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)는 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위 농도, Mw/Mn치 및 크로스 분별 (CFC)에 있어서의 (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) 값이 각각 이하 (1<sub>B</sub>), (2<sub>B</sub>) 및 (3<sub>B</sub>)와 같이 한정되어 있으면 바람직하다.

(1<sub>B</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.02 내지 0.20 mol% 함유한다.

(2<sub>B</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 5 내지 30의 범위에 있다.

(3<sub>B</sub>) 크로스 분별 (CFC)에 있어서 피크 정점의 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>) (°C)가 0 내지 5°C의 범위에 있다.

이하, 요건 (1<sub>B</sub>) 및 요건 (3<sub>B</sub>)에 대해서만 보충 설명을 한다.

#### [요건 (1<sub>B</sub>)]

본 발명과 관한 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)는 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 통상 0.02 내지 0.2 mol% 함유한다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)가 에틸렌 단독 중합체를 포함하지 않는 경우, 즉 에틸렌과 탄소 원자수 6 내지 10의 α-올레핀의 공중합체만인 경우는 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 99.80 내지 99.98 mol%의 비율로 존재하고, α-올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.02 내지 0.20 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)는 에틸렌 단독 중합체를 함유하고 있는 것이 있고, 그 경우 에틸렌-α-올레핀 공중합체 부분의 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 99.00 내지 99.96 mol%, α-올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 0.04 내지 1.00 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한 에틸렌 단독 중합체를 포함하는 경우이어도 전체 중합체에 차지하는 α-올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.02 내지 0.20 mol%이다.

#### [요건 (3<sub>B</sub>)]

본 발명에 관한 블로 성형체에 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 (E<sub>B</sub>)는 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서, 분자량이 100,000 미만에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>1</sub> (°C), 분자량이 100,000 이상에서 가장 강한 피크의 정점의 용출온도를 T<sub>2</sub> (°C)로 한 경우, (T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>)(°C)가 0 내지 5°C의 범위에 있고, 바람직하게는 0 내지 4°C의 범위에 있으며, 보다 바람직하게는 0 내지 3°C의 범위에 있다. 여기서, 가장 강한 피크의 정점이란 미분치가 제로 (즉 산의

정점), 산의 정점이 존재하지 않는 경우에는 미분치가 제로에 가장 가까운 점(즉, 스퀴더) 부분을 가리킨다. 이러한 에틸렌계 중합체는 강성이 높고, 또한 내환경 응력 파괴성 등이 우수하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 중합 조건을 설정함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다.  $\alpha$ -올레핀의 공중합량을 특정 범위로 증감시킴으로써,  $(T_1-T_2)$ 를 이 범위내에서 증감시킬 수 있다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 14에 기재된 조건에서 중합하면, 크로스 분별 (CFC) 장치를 이용한 승온 용출 분별에 있어서 분자량이 다른 2개의 피크가 존재하고, 용출 성분의 분자량이 100,000 보다 낮고, 가장 피크 강도가 강한 피크의 온도 ( $T_1$ )와 용출 성분의 분자량이 100,000 이상에서 가장 피크 강도가 강한 피크의 온도 ( $T_2$ )의 온도차가  $(T_1-T_2)(^\circ\text{C})$ 가  $1^\circ\text{C}$ 가 된다. 제 2 중합기에 공급하는 1-헥센량을 50 g/hr에서 130g/hr로 변경함으로써,  $(T_1-T_2)(^\circ\text{C})$ 를  $5^\circ\text{C}$ 로 할 수 있다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ )는 상기 요건 (1<sub>B</sub>) 내지 (3<sub>B</sub>)에 더하여 하기 요건 (1<sub>B'</sub>) 및 (2<sub>B'</sub>)을 만족시키는 것이 바람직하고 [이 에틸렌계 중합체를 에틸렌계 중합체 ( $E_{B'}$ )라고 부르는 경우가 있다], 더욱 바람직하게는 하기 요건 (1<sub>B''</sub>)을 만족시키는 [상기 에틸렌계 중합체를 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 ( $E_B''$ )라고 부르는 경우가 있다].

(1<sub>B'</sub>) ASTM-D-790에 준거하여, 23 $^\circ\text{C}$ 에서 측정된 굴곡 탄성률이 1,500 내지 1,800 MPa의 범위에 있다.

(2<sub>B'</sub>) ASTM-D-1693에 준거하여 측정된 50 $^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내환경 응력 파괴성 ESCR (hr)이 10시간 이상에서 비파괴이다.

(1<sub>B''</sub>) 동적 점탄성 장치를 사용하여 측정된 190 $^\circ\text{C}$ , 각주파수 100 rad/sec에 있어서의  $\tan\delta$  (= 손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')가 0.7 내지 0.9이다.

이하 요건 (1<sub>B'</sub>), (2<sub>B'</sub>) 및 (1<sub>B''</sub>)에 관해서 상세히 설명한다.

#### [요건 (1<sub>B'</sub>) 및 (2<sub>B'</sub>)]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 ( $E_{B'}$ )는 23 $^\circ\text{C}$ 에서 측정된 굴곡 탄성률이 1,500 내지 1,800 MPa의 범위에 있고, 50 $^\circ\text{C}$ 에 있어서의 내환경 응력 파괴성 ESCR (hr)이 10시간 이상에서 비파괴, 바람직하게는 50시간 이상에서 비파괴이다. 굴곡 탄성률과 ESCR가 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체는 단단하고 강하기 때문에, 종래보다도 성형품을 얇게 하여 사용할 수 있다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 단단 중합을 실시할 때에, 중합기에로의 수소, 에틸렌,  $\alpha$ -올레핀의 공급량비 등을 변경하여 각 성분의 분자량 및 중합량비를 제어함으로써,  $[\eta]$ 가 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 14에 기재된 조건에서 중합한 것을 동양정기사 (TOYO SEIKI Co., Ltd.) 제 라보플라스토밀 (Labo-Plastomil) (장치 배치 용적 = 60 cm<sup>3</sup>)에서 190 $^\circ\text{C}$  설정, 50 rpm, 10분 혼련하면, 굴곡 탄성률이 1,650 MPa, ESCR이 600 시간에서 비파괴가 되고, 제 2 중합조에 공급하는 1-헥센을 50 g/hr에서 30g/hr로 변경하며, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌량을 4.0 kg/hr에서 3.0 kg/hr로 내리면, 굴곡 탄성률이 1,780 MPa, ESCR이 233 시간에서 50% 파괴가 되고, 제 2 중합조에 공급하는 1-헥센을 50 g/hr에서 65 g/hr로 변경하면, 굴곡 탄성률이 1,520 MPa, ESCR이 600 시간에서 비파괴가 된다.

#### [요건 (1<sub>B''</sub>)]

본 발명에 관한 상기 에틸렌계 중합체 ( $E_{B'}$ )는 동적 점탄성 장치를 사용하여 측정된 190 $^\circ\text{C}$ , 각주파수 100 rad/sec에 있어서의  $\tan\delta$  (손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')가 0.7 내지 0.9인 것이 바람직하다.  $\tan\delta$ 가 이 범위에 있으면, 블로 성형했을 때의 펀치 용착성이 우수하다. 저분자량 에틸렌 중합체의 분자량을 크게, 고분자량 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 분자량을 작게 할수록,  $\tan\delta$ 이 커지는 경향이 있다. 또한, 펀치 용착성이란 압출기로부터 압출된 통형상의 용융 수지를 금형에 끼워 용착시킬 때의, 용착부에 수지가 솟아올라 잘 부착되는 것을 나타낸다.  $\tan\delta$ 가 클수록 점성이 강한 것을 의미하며, 그 경우에 수지가 솟아오르기 쉬운 것으로 생각된다.

게다가, 본 발명에 관한 블로 성형체용 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ ), ( $E_{B'}$ ) 및 ( $E_{B''}$ )는 140 $^\circ\text{C}$  데칸에 가용인 것이 바람직하다. 이것은 가교 공정을 행하지 않은 것을 의미하고, 가교 공정을 행하지 않으면 재용융하여 재이용하는 것이 가능하며, 성형품의 제조 공정이 보다 간편하여 바람직하다.

또한, 블로 성형체용 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ ), ( $E_B'$ ) 및 ( $E_B''$ )에 있어서는 에틸렌계 중합체 (E)가 상술한 요건 (1') 내지 (7') 를 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E')인 것이 바람직하고, 에틸렌계 중합체 (E')가 상술한 요건 (1'')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E'')인 것이 더욱 바람직하며, 또한, 에틸렌계 중합체 (E'')가 상술한 요건 (1''') 및 (2''')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E''')인 것이 특히 바람직하다. 환언하면, 본 발명의 블로 성형체용 에틸렌계 중합체로는 에틸렌계 중합체 (E''')가 상기 요건 (1<sub>B'</sub>), (2<sub>B'</sub>) 및 (1<sub>B''</sub>)을 모두 만족시키는 것이 가장 적합하게 사용된다.

파이프 용도로 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E), 바람직하게는 (E'), 더욱 바람직하게는 (E''), 특히 바람직하게는 (E''') 중에서, 파이프 용도로 적합하게 사용되는 에틸렌계 중합체는 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위 농도 및 Mw/Mn치가 각각 이하 (1<sub>P</sub>) 및 (2<sub>P</sub>)와 같이 한정되어 있는 것이 바람직하다. 이와 같이 한정된 에틸렌계 중합체인 것을 이하의 설명에서는 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )라고 부르는 경우가 있다.

(1<sub>P</sub>) 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 0.10 내지 1.00 mol% 함유한다.

(2<sub>P</sub>) GPC로 측정된 중량평균분자량 (Mw)과 수평균분자량 (Mn)의 비 (Mw/Mn)가 11 내지 70의 범위에 있다.

이하, 요건 (1<sub>P</sub>) 및 요건 (2<sub>P</sub>)에 관해서 설명한다.

[요건 (1<sub>P</sub>)]

본 발명에 관한 파이프에 바람직하게 사용되는 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )는 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 구성 단위를 통상 0.10 내지 1.00 mol% 함유한다. 본 발명의 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )가 에틸렌 단독 중합체를 포함하지 않는 경우, 즉 에틸렌과 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀과의 공중합체만인 경우는 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 99.00 내지 99.90 mol%의 비율로 존재하고,  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.10 내지 1.00 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )는 에틸렌 단독 중합체를 함유하는 경우가 있으며, 그 경우 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체 부분의 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위는 통상 95.00 내지 99.80 mol%,  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 0.20 내지 5.00 mol%의 비율로 존재하는 것이 바람직하다. 또한 에틸렌 단독 중합체를 포함하는 경우라도 전체 중합체에 차지하는  $\alpha$ -올레핀으로부터 유도되는 반복 단위는 통상 0.10 내지 1.00 mol%이다.

[요건 (2<sub>P</sub>)]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )는 겔 투과 크로마토그래피 (GPC)로 측정된 Mw/Mn (Mw: 중량평균분자량, Mn: 수평균분자량)이 통상 11 내지 70, 바람직하게는 11 내지 50의 범위에 있다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 다단 중합을 실시할 때에, 각 성분의 분자량 및 중합량비를 제어함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 각 성분의 분자량차를 넓히면 Mw/Mn은 커진다. Mw/Mn이 상기 범위에 있는 중합체는 기계적 강도와 성형성과의 밸런스가 우수하다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 1에 기재된 조건에서 중합하면, Mw/Mn은 14.8이 된다. 여기서, 제 1 중합조에 공급하는 에틸렌을 5.0 kg/hr에서 7.0 kg/hr, 수소를 57 NI/hr에서 125 NI/hr로 변경하면, 제 1 중합조에서 생성하는 에틸렌 중합체의 분자량이 작아지므로 Mw/Mn은 18 정도로, 한편, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 4.0 kg/hr에서 3.3 kg/hr, 수소를 0.2 NI/hr에서 0.07 NI/hr로 변경하면, 제 2 중합조에서 생성하는 에틸렌계 중합체의 분자량이 커지므로 Mw/Mn은 22 정도가 된다. 또한, 제 1 중합조에 공급하는 수소를 52 NI/hr, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 6.0 kg/hr, 수소를 0.45 NI/hr, 1-헥센을 200 g/hr로 하면, Mw/Mn은 12 정도가 된다.

본 발명의 에틸렌계 중합체 ( $E_P$ )는 상기 요건 (1<sub>P</sub>) 및 (2<sub>P</sub>)에 더하여 하기 요건 (1<sub>P'</sub>) 및 (2<sub>P'</sub>)을 만족시키는 것이 바람직하다 [이 에틸렌계 중합체인 것을 에틸렌계 중합체 ( $E_P'$ )라고 부르는 경우가 있다].

(1<sub>P'</sub>) JIS K-6744에 준거하여, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실용력이 13 MPa 내지 17 MPa, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실용력이 12 내지 16 MPa이다.

(2<sub>P</sub>') JIS K-7118에 준거하여, 23℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력 (S) (MPa)와 밀도 (d)가 하기 관계식 (Eq-2)을 만족시킨다.

$$(0.12d - 94.84) < S < (0.60d - 550.00) \dots\dots (Eq-2)$$

이하, 요건 (1<sub>P</sub>') 및 (2<sub>P</sub>')에 관해서 상술한다.

[요건 (1<sub>P</sub>')] ]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 (E<sub>P</sub>')는 시료에 노치를 형성하여 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 13 MPa 내지 17 MPa, 바람직하게는 14 MPa 내지 16 MPa이며, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 12 MPa 내지 17 MPa, 바람직하게는 13 MPa 내지 16 MPa의 범위에 있다. 시료에 노치를 형성하여 80℃에서 측정된 인장 피로 강도가 상기 범위에 있는 에틸렌계 중합체는 파괴 양식이 취성적인 장기 수명 특성이 우수하다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 다단 중합을 실시할 때에, 각 성분의 분자량, 에틸렌과 공중합하는 α-올레핀의 양, 조성 분포, 중합량비 및 상용성을 제어함으로써, 상기 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 특정의 싱글 사이트 촉매를 사용하여 청구 범위에서 [η]를 크게 하고, 공중합하는 α-올레핀으로서 탄소수 6 내지 10의 α-올레핀을 선택하며, 공중합체 중의 α-올레핀량을 0.1 내지 5.0 mol%의 범위로 조성 분포가 좁게 되도록 중합 조건을 선택함으로써, 피로 강도를 청구 범위 내에서 보다 높게 할 수 있다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하여, 실시예 3에 기재된 조건에서 조립하면, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 13.7 MPa이며, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 13.1 MPa이다. 조립을 서모플라스틱스사 (Thermoplastics Company Inc.) 제 20 mmφ 단축 압출기 (L/D = 28, 압축비 = 3), 230℃ 설정, 100 rpm, 풀플라이트 스크루 (full flight screw), 토출량 50 g/min로 실시한 경우, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 12.3 MPa이며, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 11.3 MPa가 되어, 청구 범위를 만족시키지 않는다. 이것은 중합 입자의 상용성이 나쁘기 때문이라고 추정된다. 또한, 중합시, 제 2 중합조에 공급하는 에틸렌을 3.3 kg/hr, 수소를 0.07 NI/hr로 하여, 실시예 3에 기재된 조건에서 조립하면, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 13.9 MPa이며, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 13.4 MPa가 된다. 또한, 비교예 1과 같은 중합 조건을 채용하면, 80℃에서 측정된 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력이 12.1 MPa이며, 파단에 이르는 회수가 100,000회일 때의 실응력이 11.2 MPa가 되어, 청구 범위를 만족시키지 않는다. 역으로, 실시예 1와 동일한 코모노머 양으로, 코모노머를 공중합할 때의 수소량을 감량함으로써, 수지의 [η]를 청구 범위의 상한 3.7 dl/g에 가까울 수록 파단에 이르는 회수가 10,000회 및 100,000회 시의 실응력이 높아진다. 또한, 동일한 분자 구조이어도, 단단으로 중합한 저분자량 에틸렌 단독 중합체와 단단으로 중합한 고분자량 에틸렌-α-올레핀 공중합체를 용융 블렌드한 경우에는 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 존재하고, 즉 파괴하기 쉬운 저분자량 에틸렌 단독 중합체로 이루어지는 10 μm를 넘는 연속한 구조도 갖기 때문에, 노치를 형성하여 80℃에서 측정하는 인장 피로 강도가 발현하지 않는다. 게다가, 분자 구조로서 결정부를 약하게 하는 것과 같은 성분, 즉 저분자량 성분에 단쇄 분기를 함유하고 있거나 고분자량 성분에 지나치게 많은 단쇄 분기를 함유하고 있으면, 결정과 결정을 연결하는 강한 타이 분자 (tie molecule)가 생성하기 어려워지므로 비결정이 약해지거나 하므로, 노치를 형성한 시료를 80℃에서 측정하는 인장 피로 강도가 발현되지 않는다. 또한, 여기서 말하는 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는다면, 190℃에서 용융하여, 20℃로 냉각한 0.5 mm 두께 프레스 시트의 마이크로톰 절편을 편광 현미경으로 관찰했을 때에, 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 관찰되지 않는 것으로, 에틸렌계 중합체를 신등금속공업사 (SHINTO METAL INDUSTRIES, LTD.) 제 유압식 프레스 성형기를 사용하여, 190℃에서 용해시킨 후, 10 MPa의 압력으로 시트 형상으로 하고, 20℃로 설정한 냉각 프레스로 0.5 mm 두께의 프레스 시트를 작성하고, 그 후, 마이크로톰 등을 사용하여 0.5 mm (프레스 시트의 두께) × 10 내지 20 μm 정도로 절삭하고, 그 후, 절삭편에 글리세린을 소량 도포하여 프레파라트에 밀착시켜, 그 위로부터 커버 유리를 얹어 관찰용 시료로 하고, 이 시료를 크로스 니콜 프리즘 (crossed Nichol prism)의 편광판 사이에 세트하여 75배 정도 및 150배 정도로 확대한 광학 현미경으로 관찰함으로써 알 수 있다. 도 29 및 도 30에, 시야의 일부에만 결정 구조가 관찰되는 경우로 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다고 하는 것의 예와, 시야 전체에 결정 구조가 관찰되는 경우로 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 존재한다고 하는 것의 예를 나타낸다. 또한, 스케일 바는 전체 길이로 0.5 mm이다. 도 29가 약 75배, 도 30이 약 150배로 관찰한 사진이다.

[요건 (2<sub>P</sub>')] ]

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 ( $E_p'$ )는 시료에 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력(S)(MPa)이 19.4 내지 27.2 MPa, 바람직하게는 19.6 내지 27.2 MPa의 범위에 있거나, 또는 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체 ( $E_p'$ )는 시료에 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력(S)(MPa)과 120°C에서 1시간 어닐링 후, 1시간에 걸쳐서 직선적으로 실온까지 강온시킨 시료의 밀도 구배관에 의해 측정된 밀도 (d)(kg/m<sup>3</sup>)가 하기 관계식 (Eq-2)을 만족시키고,

$(0.12d - 94.84) < S < (0.60d - 550.00) \dots\dots$  (Eq-2) 바람직하게는 하기 관계식 (Eq-3)을 만족시키는 것을 특징으로 한다.

$(0.20d - 170.84) < S < (0.60d - 550.00) \dots\dots$  (Eq-3)

밀도를 높이는 즉 단단하게 함으로써 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성은 향상하는 경우가 있지만, 밀도를 변경하면 이것 이외의 기계 특성이 변화하는 경우도 있으므로, 밀도와 관계식으로도 나타내는 것으로 하였다. 따라서, 이 관계식은 밀도 (경도)가 동일한데도 불구하고, 시료에 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성이 종래보다 우수하다는 것을 의미한다. 또한, S (MPa)의 하한을 규정한 식의 근거는 종래 기술에 의해 얻어지는 에틸렌계 중합체에 관해서 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성과 밀도와의 관계, 및 본 발명에서 얻어진 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성과 밀도와의 관계를 플랫폼하여, 양자를 구별하기 위해 얻은 식으로, 도 35에 도시하였다. S (MPa)의 상한을 규정한 식의 근거는 본 발명에서 얻어진 노치를 형성하지 않고 23°C에서 측정한 인장 피로 특성과 밀도와의 관계를 플랫폼하여, 실측치가 있는 영역과 그것 이상의 높은 값의 실측치가 없는 영역을 구별하기 위해 얻은 식으로, 도 35에 도시하였다. 후술하는 바와 같은 촉매계를 사용하여 후술하는 바와 같은 다단 중합을 실시할 때에, 각 성분의 분자량, 에틸렌과 공중합하는  $\alpha$ -올레핀의 양, 조성 분포, 중합량비, 및 상용성을 제어함으로써, 이 범위에 있는 에틸렌계 중합체를 제조할 수 있다. 예를 들면, 특정의 싱글 사이트 촉매를 사용하여 청구항 범위에서  $[\eta]$ 를 크게 하고, 공중합하는  $\alpha$ -올레핀으로서 탄소수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀을 선택하여, 공중합체 중의  $\alpha$ -올레핀량을 0.1 내지 2.0 mol%의 범위로 작게 하여, 조성 분포가 좁게 되도록 중합 조건을 선택함으로써, 피로 강도를 청구 범위 내에서 보다 높게 할 수 있다. 구체적으로는 용매를 헥산으로 한 실시예 3에 기재된 조건에서 중합하여, 실시예 3에 기재된 조건에서 조립하면, 밀도 (d) = 953 kg/m<sup>3</sup>이며, 23°C에서 측정한 인장 피로 특성으로 파단에 이르는 회수가 10,000회일 때의 실응력(S)이 20.2 MPa이다. 밀도 (d) = 953 kg/m<sup>3</sup>일 때, (S)의 범위는 19.5 내지 21.8 MPa이다.

게다가, 본 발명에 관한 파이프용 에틸렌계 중합체 ( $E_p$ ), ( $E_p'$ ) 및 ( $E_p''$ )는 140°C 데칸에 가용인 것이 바람직하다. 이것은 가교 공정을 행하지 않는 것을 의미하고, 가교 공정을 행하지 않으면 재용융하여 재이용하는 것이 가능하여, 성형품의 제조 공정이 보다 간편하여 바람직하다.

또한, 파이프용 에틸렌계 중합체 ( $E_p$ ), ( $E_p'$ ) 및 ( $E_p''$ )에 있어서는 에틸렌계 중합체 (E)가 상술한 요건 (1') 내지 (7')를 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E')인 것이 바람직하고, 에틸렌계 중합체 (E)가 상술한 요건 (1'')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E'')인 것이 더욱 바람직하고, 또한 에틸렌계 중합체 (E'')가 상술한 요건 (1''') 및 (2''')도 만족시키는 에틸렌계 중합체 (E''')인 것이 특히 바람직하다. 환언하면, 본 발명의 파이프용 에틸렌계 중합체로는 에틸렌계 중합체 (E''')가 상기 요건 (1<sub>p'</sub>) 및 (2<sub>p'</sub>)을 모두 만족시키는 것이 가장 적합하게 사용된다.

에틸렌계 중합체의 제조 방법

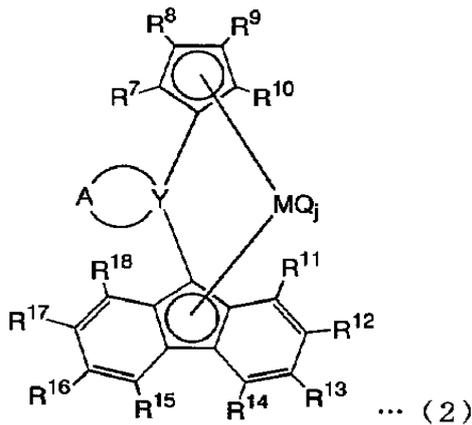
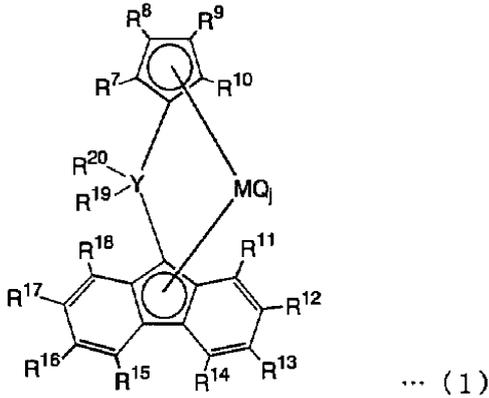
본 발명에 관한 에틸렌계 중합체는 예를 들면,

- (A) 시클로펜타디에닐기와 플루오레닐기가 제 14 족 원자를 함유하는 공유결합 가교에 의해 결합되어 있는 전이 금속 화합물과,
- (B) (B-1) 유기 금속 화합물,
- (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및
- (B-3) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

에서 선택되는 적어도 1종의 화합물과, 담체 (C)로 형성되는 올레핀 중합용 촉매를 사용하여, 에틸렌을 단독중합시키거나 에틸렌과 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀을 공중합시킴으로써 얻을 수 있다. 더욱더 상세히 기술하면, 본원 실시예에서 사용한 각 성분 (A), (B), (C)는 이하와 같다.

★ (A) 전이 금속 화합물

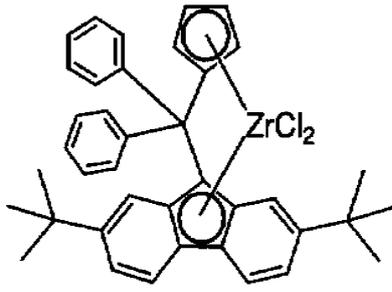
전이 금속 화합물 (A)은 이하에 기재하는 일반식 (1) 및 (2)으로 나타내는 화합물이다.



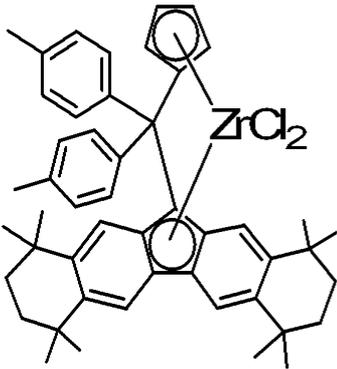
(상기 일반식 (1), (2) 중,  $R^7, R^8, R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}$  및  $R^{20}$ 는 수소 원자, 탄화수소기, 규소 함유 탄화수소기에서 선택되고, 각각 동일해도 상이해도 되며,  $R^7$  내지  $R^{18}$ 까지의 인접한 치환기는 서로 결합하여 환을 형성해도 되고, A는 일부 불포화 결합 및/또는 방향족환을 함유하고 있어도 되는 탄소 원자수 2 내지 20의 2가 탄화수소기이고, Y와 함께 환구조를 형성하고 있으며, A는 Y와 함께 형성하는 환을 포함하여 2개 이상의 환구조를 함유하고 있어도 되고, Y는 탄소 또는 규소이며, M은 주기율표 제 4 족에서 선택된 금속이고, Q는 할로젠, 탄화수소기, 음이온 배위자 또는 고립 전자쌍으로 배위가능한 중성 배위자에서 동일하거나 상이하게 조합하여 선택해도 되며, j는 1 내지 4의 정수이다.)

구체적으로는  $R^7$  내지  $R^{10}$ 는 수소이며, Y는 탄소이며, M는 Zr이며, j는 2이다.

후술하는 본 출원 실시예에서 사용한 전이 금속 화합물 (A)은 구체적으로는 하기식 (3) 및 (4)이지만, 본 발명에 있어서는 이 전이 금속 화합물에 하등 한정되는 것은 아니다.



... (3)



...[4]

또한 상기식 (3) 및 (4)으로 나타내는 전이 금속 화합물은 270 MHz <sup>1</sup>H-NMR (일본 전자 (JEOL Ltd.) GSH-270) 및 FD-질량 분석 (일본 전자 SX-102A)을 사용하여 구조 결정하였다.

★ (B-1) 유기 금속 화합물

본 발명에서 필요에 따라 사용되는 (B-1) 유기 금속 화합물로서, 구체적으로는 하기 주기율표 제 1, 2 족 및 제 12, 13 족의 유기 금속 화합물을 들 수 있다.



(식 중, R<sup>a</sup> 및 R<sup>b</sup>는 서로 동일해도 상이해도 되고, 탄소 원자수가 1 내지 15, 바람직하게는 1 내지 4의 탄화수소기를 나타내며, X는 할로겐 원자를 나타내고, m은 0 < m ≤ 3, n은 0 ≤ n < 3, p는 0 ≤ p < 3, q는 0 ≤ q < 3의 수이며, 또한 m + n + p + q = 3이다.)으로 나타내는 유기 알루미늄 화합물이다.

후술하는 본원 실시예에서 사용한 알루미늄 화합물은 트리이소부틸알루미늄, 또는 트리에틸알루미늄이다.

★ (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물

본 발명에서 필요에 따라 사용되는 (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물은 종래 공지인 알루미늄옥산이어도 되고, 또한 일본국 특개평 2-78687호 공보에 예시되어 있는 바와 같은 벤젠 불용성 유기 알루미늄 옥시 화합물이어도 된다.

후술하는 본원 실시예에서 사용한 유기 알루미늄 옥시 화합물은 시판되고 있는 일본 알킬 알루미늄 주식회사 (Nippon Aluminum Alkyls, Ltd.) 제의 MAO (=메틸알루미늄옥산)/톨루엔 용액이다.

★ (B-3) 전이 금속 화합물과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물

본 발명의 가교 메탈로센 화합물 (A)과 반응하여 이온쌍을 형성하는 화합물(B-3) (이하, "이온화 이온성 화합물"이라 한다.)로는 일본국 특개평 1-501950호 공보, 특개평 1-502036호 공보, 특개평 3-179005호 공보, 특개평 3-179006호 공보, 특개평 3-207703호 공보, 특개평 3-207704호 공보, US-5321106호 공보 등에 기재된 루이스산, 이온성 화합물, 보

란 화합물 및 카보란 화합물 등을 들 수 있다. 게다가, 헤테로폴리 화합물 및 이소폴리 화합물도 들 수 있다. 이러한 이온화 이온성 화합물 (B-3)은 1 종 단독으로 또는 2종 이상 조합하여 사용된다. 또한, 후술하는 본원 실시예에서 사용한 (B) 성분으로는 상기한 (B-1) 및 (B-2)의 2개를 사용하고 있다.

★ (C) 미립자상 담체

본 발명에서 필요에 따라 사용되는 (C) 미립자상 담체는 무기 또는 유기 화합물로, 과립상 내지는 미립자상 고체이다. 이 중 무기 화합물로는 다공질 산화물, 무기 할로겐화물, 점토, 점토 광물 또는 이온 교환성 층상 화합물이 바람직하다. 이러한 다공질 산화물은 종류 및 제법에 따라 그 성상은 다르지만, 본 발명에 바람직하게 사용되는 담체는 입경이 1 내지 300  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 3 내지 200  $\mu\text{m}$ 이며, 비표면적이 50 내지 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , 바람직하게는 100 내지 800  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위이고, 세공 용적이 0.3 내지 3.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ 의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 담체는 필요에 따라 80 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 100 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성하여 사용된다. 또한 후술하는 본원 실시예에서 사용한 담체는 특별히 기술하지 않는 한 평균 입경이 12  $\mu\text{m}$ , 비표면적이 800  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 세공 용적이 1.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ 인  $\text{SiO}_2$  (ASAHI GLASS CO., LTD. 제)를 사용하였다.

본 발명에 관한 올레핀 중합용 촉매는 본 발명의 가교 메탈로센 화합물 (A), (B-1) 유기 금속 화합물, (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물, 및 (B-3) 이온화 이온성 화합물에서 선택되는 적어도 1 종의 화합물 (B), 필요에 따라 미립자상 담체 (C)와 함께, 필요에 따라 후술하는 바와 같은 특징의 유기 화합물 성분 (D)을 함유할 수도 있다.

★ (D) 유기 화합물 성분

본 발명에 있어서, (D) 유기 화합물 성분은 필요에 따라, 중합 성능 및 생성 폴리머의 물성을 향상시킬 목적으로 사용된다. 이러한 유기 화합물로는 알콜류, 페놀성 화합물, 카르복실산, 인 화합물 및 술폰산염 등을 들 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

★ 중합

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체는 상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여, 이미 기술한 바와 같이 에틸렌을 단독 중합시키거나 에틸렌과 탄소 원자수 6 내지 10의  $\alpha$ -올레핀을 공중합시킴으로써 얻어진다.

중합 시에는 각 성분의 사용법, 첨가 순서는 임의로 선택되지만, 이하와 같은 방법, (P1) 내지 (P10)가 예시된다.

(P1) 성분 (A)과, (B-1) 유기 금속 화합물, (B-2) 유기 알루미늄 옥시 화합물 및 (B-3) 이온화 이온성 화합물에서 선택되는 적어도 1 종의 성분 (B) (이하 단순히 "성분 (B)"이라 한다.)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

(P2) 성분 (A)과 성분 (B)을 미리 접촉시킨 촉매를 중합기에 첨가하는 방법.

(P3) 성분 (A)과 성분 (B)을 미리 접촉시킨 촉매 성분, 및 성분 (B)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법. 이 경우 각각의 성분 (B)은 동일해도 상이해도 된다.

(P4) 성분 (A)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매 성분, 및 성분 (B)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

(P5) 성분 (A)과 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매를 중합기에 첨가하는 방법.

(P6) 성분 (A)과 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매 성분, 및 성분 (B)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법. 이 경우 각각의 성분 (B)은 동일해도 상이해도 된다.

(P7) 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매 성분, 및 성분 (A)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법.

(P8) 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매 성분, 성분 (A), 및 성분 (B)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법. 이 경우 각각의 성분 (B)은 동일해도 상이해도 된다.

(P9) 성분 (A)과 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매를, 성분 (B)과 미리 접촉시킨 촉매 성분을 중합기에 첨가하는 방법. 이 경우 각각의 성분 (B)은 동일해도 상이해도 된다.

(P10) 성분 (A)과 성분 (B)을 미립자상 담체 (C)에 담지한 촉매를, 성분 (B)과 미리 접촉시킨 촉매 성분, 및 성분 (B)을 임의의 순서로 중합기에 첨가하는 방법. 이 경우 각각의 성분 (B)은 동일해도 상이해도 된다.

상기 (P1) 내지 (P10)의 각 방법에 있어서는 각 촉매 성분의 적어도 2개 이상은 미리 접촉되어 있어도 된다.

상기 미립자상 담체 (C)에 성분 (A) 및 성분 (B)이 담지된 고체 촉매 성분은 올레핀이 예비중합되어 있어도 된다. 이 예비중합된 고체 촉매 성분은 통상 고체 촉매 성분 1 g당 폴리올레핀이 0.1 내지 1000 g, 바람직하게는 0.3 내지 500 g, 특히 바람직하게는 1 내지 200 g의 비율로 예비중합되어 구성되어 있다.

또한, 중합을 원활히 진행시킬 목적으로, 대전 방지제나 오염 방지제 등을 병용하거나 담체 상에 담지해도 된다.

중합은 용해 중합, 현탁 중합 등의 액상 중합법 또는 기상 중합법의 어느 것으로도 실시할 수 있고, 특히 현탁 중합 및 기상 중합법이 바람직하게 채용된다.

액상 중합법에서 사용되는 불활성 탄화수소 매체로서 구체적으로는 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 데칸, 도데칸, 등유 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소; 에틸렌클로라이드, 클로로벤젠, 디클로로메탄 등의 할로겐화 탄화수소 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있고, 또한 올레핀 자신을 용매로서 사용할 수도 있다.

상기와 같은 올레핀 중합용 촉매를 사용하여, (공)중합을 행할 때에, 성분 (A)은 반응 용적 1 리터당, 통상  $10^{-12}$  내지  $10^{-2}$  몰, 바람직하게는  $10^{-10}$  내지  $10^{-3}$  몰이 되는 양으로 사용된다.

필요에 따라 사용되는 성분 (B-1)은 성분 (B-1)과 성분 (A) 중의 전이 금속 원자 (M)의 몰 비 [(B-1)/M]가 통상 0.01 내지 100,000, 바람직하게는 0.05 내지 50,000이 되는 양으로 사용된다.

필요에 따라 사용되는 성분 (B-2)은 성분 (B-2) 중의 알루미늄 원자와 성분 (A) 중의 전이 금속 원자 (M)의 몰 비 [(B-2)/M]가 통상 10 내지 500,000, 바람직하게는 20 내지 100,000이 되는 양으로 사용된다.

필요에 따라 사용되는 성분 (B-3)은 성분 (B-3)과 성분 (A) 중의 전이 금속 원자 (M)의 몰 비 [(B-3)/M]가 통상 1 내지 100, 바람직하게는 2 내지 80이 되는 양으로 사용된다.

필요에 따라 사용되는 성분 (D)은 성분 (B)이 성분 (B-1)인 경우에는 몰 비 [(D)/(B-1)]가 통상 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5가 되는 양으로, 성분 (B)이 성분 (B-2)인 경우에는 몰 비 [(D)/(B-2)]가 통상 0.001 내지 2, 바람직하게는 0.005 내지 1이 되는 양으로, 성분 (B)이 성분 (B-3)인 경우에는 몰 비 [(D)/(B-3)]가 통상 0.01 내지 10, 바람직하게는 0.1 내지 5가 되는 양으로 사용된다.

또한, 이러한 올레핀 중합용 촉매를 사용한 중합 온도는 통상  $-50$  내지  $+250^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는  $0$  내지  $200^{\circ}\text{C}$ , 특히 바람직하게는  $60$  내지  $170^{\circ}\text{C}$ 의 범위이다. 중합 압력은 통상 상압 내지  $100 \text{ kg/cm}^2$ , 바람직하게는 상압 내지  $50 \text{ kg/cm}^2$ 의 조건이며, 중합 반응은 회분식 (배치식), 반연속식, 연속식 중 어느 방법에서도 행할 수 있다. 중합은 통상 기상 또는 중합 입자가 용매 중에 석출하여 있는 슬러리상으로 행한다. 또한 중합을 반응 조건이 상이한 2단 이상으로 나누어 행한다. 이 중, 배치식으로 행하는 것이 바람직하다. 또한, 슬러리 중합 또는 기상 중합의 경우, 중합 온도는 바람직하게는  $60$  내지  $90^{\circ}\text{C}$ , 보다 바람직하게는  $65$  내지  $85^{\circ}\text{C}$ 이다. 이 온도 범위에서 중합함으로써, 보다 조성 분포가 좁은 에틸렌계 중합체가 얻어진다. 얻어진 중합체는 수십 내지 수천  $\mu\text{m}$  정도의 입자상이다. 중합기가 2개 이상으로 구성되는 연속식으로 중합한 경우에는 양 용매에 용해 후에 빈용매로 석출시키는 특정의 혼련기로 충분히 용융 혼련하는 등의 조작이 필요해진다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체를 예를 들면 2 단계로 제조하는 경우, 전단계에서 극한 점도가  $0.3$  내지  $1.8 \text{ dl/g}$ 인 에틸렌 단독 중합체를 제조하고, 후단계에서 극한 점도가  $3.0$  내지  $10.0 \text{ dl/g}$ 인 (공)중합체를 제조한다. 이 순서는 역이어도 된다.

이러한 올레핀 중합용 촉매는 에틸렌과 공중합시키는  $\alpha$ -올레핀 (예를 들면 1-헥센)에 대해서도 극도로 높은 중합 성능을 가지기 때문에, 소정의 중합이 종료한 다음에, 지나치게 높은  $\alpha$ -올레핀 함량의 공중합체가 생성하지 않게 하는 연구가 필요하다. 예를 들면, 중합조 내용물을 중합조로부터 뽑아냄과 동시 혹은 가급적 신속하게, ① 용매 분리 장치로 중합체와 용

때, 미반응  $\alpha$ -올레핀을 분리하는 방법, ② 이 내용물에 질소 등의 불활성 가스를 가해 용매, 미반응  $\alpha$ -올레핀을 강제적으로 계 외로 배출하는 방법, ③ 이 내용물에 걸리는 압력을 제어하여 용매, 미반응  $\alpha$ -올레핀을 강제적으로 계 외로 배출하는 방법, ④ 이 내용물에 다량의 용매를 첨가하여 실질적으로 중합이 일어나지 않는다고 생각되는 농도까지 미반응  $\alpha$ -올레핀을 회석하는 방법, ⑤ 메탄올 등의 중합용 촉매를 실효시키는 물질을 첨가하는 방법, ⑥ 실질적으로 중합이 일어나지 않는다고 생각되는 온도까지 이 내용물을 냉각하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 방법은 단독으로 실시해도 되고, 몇 개를 조합하여 실시해도 된다.

얻어지는 에틸렌계 중합체의 분자량은 중합계에 수소를 존재시키거나, 또는 중합 온도를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 또한, 사용하는 성분 (B)의 다름에 의해 조절할 수도 있다.

중합 반응에 의해 얻어진 중합체 입자는 이하의 방법에 의해 펠릿화해도 된다.

- (1) 에틸렌계 중합체 입자 및 소망에 따라 첨가되는 다른 성분을, 압출기, 니더 등을 사용하여 기계적으로 블렌드하여, 소정의 크기로 컷하는 방법.
- (2) 에틸렌계 중합체 및 소망에 따라 첨가되는 다른 성분을 적당한 양용매 (예를 들면, 헥산, 헵탄, 데칸, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌 등의 탄화수소 용매)에 용해하고, 그 다음에 용매를 제거, 그런 후에 압출기, 니더 등을 사용하여 기계적으로 블렌드하여, 소정의 크기로 컷하는 방법.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체에는 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 내후성 안정제, 내열 안정제, 대전 방지제, 슬립 방지제, 안티 블로킹제, 방담제, 윤활제, 염료, 핵제, 가소제, 노화 방지제, 염산 흡수제, 산화 방지제 등의 첨가제나 카본 블랙, 산화티탄, 티탄 옐로, 프탈로시아닌, 이소인돌리논, 퀴나크리돈 화합물, 축합 아조 화합물, 군청, 코발트 블루 등의 안료가 필요에 따라 배합되어 있어도 된다.

본 발명에 관한 에틸렌계 중합체는 블로 성형체, 인플레이션 성형체, 캐스트 성형체, 압출 라미네이트 성형체, 파이프나 이형 등의 압출 성형체, 발포 성형체, 사출 성형체 등으로 성형할 수 있다. 또한, 섬유, 모노필라멘트, 부직포 등에 사용할 수 있다. 이들 성형체에는 에틸렌계 중합체로 이루어지는 부분과 다른 수지로 이루어지는 부분을 포함하는 성형체 (적층체 등)가 포함된다. 또한, 상기 에틸렌계 중합체는 성형 과정에서 가교된 것을 사용해도 된다. 본 발명에 관한 에틸렌계 중합체를 상기 성형체 중에서, 블로 성형체 및 파이프나 이형 등의 압출 성형체로 사용하면 우수한 특성을 주므로 바람직하다.

본 발명에 관한 블로 성형체용 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ )는 블로 성형에 의해, 보틀 용기, 공업 약품 캔, 가솔린 탱크 등으로 성형할 수 있다. 이들 성형체에는 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ )로 이루어지는 부분과 다른 수지로 이루어지는 부분을 포함하는 성형체 (적층체 등)가 포함된다. 또한, 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ )가 안료를 함유하는 경우, 그 농도는 통상 0.01 내지 3.00 중량%이다.

본 발명에 관한 파이프용 에틸렌계 중합체 ( $E_p$ )는 파이프나 사출 성형에 의해 성형되는 파이프용 이음매 등으로 성형할 수 있다. 이들 성형체에는 에틸렌 (공)중합체로 이루어지는 부분과 다른 수지로 이루어지는 부분을 포함하는 성형체 (적층체 등)가 포함된다. 또한, 에틸렌계 중합체 ( $E_B$ )가 안료를 함유하는 경우, 그 농도는 통상 0.01 내지 3.00 중량%이다.

#### 각종 물성의 측정 방법

##### ★ 측정용 시료의 제조

입자상 에틸렌계 중합체 100 중량부에 대하여, 이차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.1 중량부, 내열 안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피오네이트를 0.1 중량부, 염산 흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.05 중량부 배합한다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀 (Labo-Plastomil) (2축 배치식 용융 혼련장치)을 사용하여 설정 온도 190℃에서, 에틸렌계 중합체 주입량 40 g (장치 배치 용적 = 60 cm<sup>3</sup>), 50 rpm, 5분간 또는 50 rpm, 10분간 용융 혼련후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스에서 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 또한 통상의 압출기를 사용하여 조립해도 된다. 단, 연속 2단 중합하여 얻어진 입자상 에틸렌계 중합체를 조립할 때에는 중합 입자를 충분히 균일화시키기 위해 L/D가 긴 2축 압출기를 사용하는 등의 연구가 필요하다.

### ★ 에틸렌 함량, $\alpha$ -올레핀 함량의 측정

$^{13}\text{C}$ -NMR에 의해 에틸렌 중합체의 분자쇄중에 있어서의 1,000 카본당 메틸 분기수를 측정하였다. 측정은 일본 전자 (주) 제 Lambda 500형 핵자기 공명 장치 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz)를 사용하였다. 적산 회수 1만 내지 3만회로 측정하였다. 또한, 화학 시프트 기준으로서 주쇄 메틸렌의 피크 (29.97 ppm)를 사용하였다. 직경 10 mm의 시판용 NMR 측정 석영 유리관 중에, 샘플 250 내지 400 mg과 특급 *o*-디클로로벤젠 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제) : 벤젠- $d_6$  (ISOTEC 사제) = 5:1 (체적비)의 혼합액 2 ml를 넣어 120°C에서 가열, 균일 분산시킨 용액에 대하여 NMR 측정을 행하였다. NMR 스펙트럼에 있어서의 각 흡수의 귀속은 화학의 영역 중간 141호 NMR-총설과 실험 가이드 [I], 132페이지 내지 133페이지에 준하여 행하였다. 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합체의 조성은 통상 10 mm $\phi$ 의 시료관 중에서 250 내지 400 mg의 공중합체를 2 ml의 헥사카로로부터디엔에 균일하게 용해시킨 시료의  $^{13}\text{C}$ -NMR 스펙트럼을, 측정 온도 120°C, 측정 주파수 125.7 MHz, 스펙트럼 폭 250,000 Hz, 펄스 반복 시간 4.5 초, 45°펄스의 측정 조건하에서 측정하여 결정된다.

### ★ 크로스 분별 (CFC)

CFC T-150A 형 (型) (Mitsubishi Chemical Corporation 제)을 사용하여 이하와 같이 하여 측정하였다. 분리 컬럼은 Shodex AT-806MS가 3개이고, 용리액은 *o*-디클로로벤젠이며, 시료 농도는 0.1 내지 0.3 wt/vol%이고, 주입량은 0.5 ml이며, 유속은 1.0 ml/min이다. 시료는 145°C, 2 시간 가열 후, 0°C까지 10°C / hr로 강온, 또한 0°C에서 60 min 유지하여 시료를 코팅시켰다. 승온 용출 컬럼 용량은 0.86 ml, 배관 용량은 0.06 ml이다. 검출기는 FOXBORO 사제 적외 분광기 MIRAN 1A CVF 형( $\text{CaF}_2$  셀)을 사용하여, 응답 시간 10초의 흡광도 모드의 설정에서, 3.42  $\mu\text{m}$ (2924  $\text{cm}^{-1}$ )의 적외광을 검지하였다. 용출 온도는 0°C 내지 145°C까지를 35 내지 55개의 분획으로 나누고, 특히 용출 피크 부근에서는 1°C 마다 분획으로 나누었다. 온도 표시는 모두 정수이며, 예를 들면 90°C의 용출 분획이란 89°C 내지 90°C에서 용출한 성분인 것을 나타낸다. 0°C에서도 코팅되지 않았던 성분 및 각 온도에서 용출한 분획의 분자량을 측정하고, 범용 교정 곡선을 사용하여, PE 환산 분자량을 구하였다. SEC 온도는 145°C이고, 내표 (inner mark) 주입량은 0.5 ml이며, 주입 위치는 3.0 ml이고, 데이터 샘플링 시간은 0.50 초이다. 또한, 좁은 온도 범위에서 용출하는 성분이 지나치게 많아서, 압력 이상이 생기는 경우에는 시료 농도를 0.1 wt/vol% 미만으로 하는 경우도 있다. 데이터 처리는 장치 부속의 해석 프로그램 "CFC 데이터 처리 (버전 1.50)"으로 실시하였다. 또한, 크로스 분별 (CFC) 그것 자체는 측정 조건을 엄밀히 동일하게 하면 높은 분석 정밀도로 결과를 재현하는 분석법이라고 하지만, 측정을 다수 회 행하여 그 평균을 취하는 것이 보다 바람직하다.

### ★ 중량평균분자량 (Mw), 수평균분자량 (Mn) 및 분자량 곡선

GPC-150C (Waters Corporation 제)를 사용하여 이하와 같이 하여 측정하였다. 분리 컬럼은 TSK gel GMH6-HT 및 TSKgel GMH6-HTL이고, 컬럼 사이즈는 각각 내경 7.5 mm, 길이 600 mm이며, 컬럼 온도는 140°C으로 하고, 이동상으로는 *o*-디클로로벤젠 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제) 및 산화 방지제로서 BHT (Takeda Pharmaceutical Company Limited) 0.025 중량%를 사용하여, 1.0 ml/min로 이동시켜, 시료 농도는 0.1 중량%로 하고, 시료 주입량은 500  $\mu\text{l}$ 로 하여, 검출기로서 시차굴절계를 사용하였다. 표준 폴리스티렌은 분자량이  $M_w < 1,000$  및  $M_w > 4 \times 10^6$ 에 대해서는 Tosoh Corporation 제를 사용하고,  $1,000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ 에 대해서는 Pressure Chemical Co. 제를 사용하였다. 분자량 계산은 유니버설 교정하고, 폴리에틸렌으로 환산하여 구한 값이다.

### ★ 분자량 곡선의 분리

엑셀 (등록상표) 97 (Microsoft Corporation 제) 비주얼 베이직을 사용하여 프로그램을 작성하였다. 분리하는 2개의 곡선은 대수 정규 분포로서, 수렴 계산에 의해 분자량 분포 곡선을 분자량이 다른 2개의 곡선으로 분리하였다. 분리한 2개의 곡선을 재합성한 곡선과 GPC로 실측한 분자량 곡선을 비교하여, 양자가 거의 일치하도록 초기값을 변경하면서 계산을 실행한다. 계산은 Log (분자량)를 0.02 간격으로 분할하여 행한다. 실측한 분자량 곡선의 면적과 분리한 2개의 곡선을 재합성한 곡선의 면적이 1이 되도록 강도를 규격화하여, 각 분자량에 있어서의 실측 강도 (높이)와 재합성한 곡선의 강도 (높이)의 차의 절대값을 실측 강도 (높이)로 나눈 값이 분자량이 10,000 내지 1,000,000의 범위에서 0.4 이하, 바람직하게는 0.2 이하, 보다 바람직하게는 0.1 이하이며, 2개로 분리한 피크의 최대 위치에서는 0.2 이하, 바람직하게는 0.1 이하가 될 때까지 곡선의 분리 계산을 반복한다. 이 때, 저분자량측에 분리된 피크의  $M_w/M_n$ 과 고분자량측에 분리된 피크의  $M_w/M_n$ 의 차이가 1.5 이하가 되도록 한다. 계산예를 도 28에 나타냈다.

★ 평활도 계수 (R)

동양정기사(TOYO SEIKI Co., Ltd.)제 모세관 흐름 특성 시험기 캐필로그래프 (Capillograph) 1B를 사용하여 수지 온도 200℃, 50 mm/min (3.6 cm<sup>2</sup>/min)의 속도로 수지를 압출한다. 길이 L = 60 mm, 직경 D = 1 mm의 노즐, 또는 캐필러리 다이 대신에 튜브 형상물을 압출할 수 있는 원통 다이 (외경 4 mmφ, 슬릿 = 1 mm, 길이 10 mm)를 부착한다. 중합물이 펠릿화되어 있어도, 기상 또는 슬러리상 중에서 중합된 중합 입자끼리가 서로 충분히 혼합되지 않으면, 용융 압출물 표면에 거칠음이 생긴다. 이와 같이 하여 얻어진 스트랜드 또는 튜브의 외측을 측정면으로 하여 표면 조도를 측정한다. 측정에는 동경 정밀사 (TOKYO SEIMITSU CO., LTD.)제 SURFCOM 1400D를 사용하였다. 측정 길이 = 10 mm, 측정 속도 = 0.06 mm/초, 샘플링 시간 = 0.01 초, 샘플링 피치 = 0.6 μm, 측정 칩의 재질은 다이아몬드, 측정 칩의 선단 = 5 μmφ, 계산 규격 JIS B0601-1982로 계산한 10점 평균 조도를 Rz로 한다. Rz는 측정 길이 10 mm의 평균선에 대해서, 최고로부터 5번째까지의 피크의 표고 평균값과 가장 깊은 골로부터 5번째까지의 골 (valley)의 표고 평균값의 차의 값이다. 측정은 장소를 바꾸어 3회 행하여, 그 평균값을 분산 계수 R로 한다. 여기서, 3회 측정된 Rz에 대해서 표준 편차를 구한다. 표준 편차값이 3회 측정된 Rz의 평균값인 R의 값의 1/2 보다 큰 경우에는 재측정을 행한다. R이 20 μm를 초과하는 경우에는 중합 입자가 충분히 혼합되지 않고, 그 때문에 파이프나 블로 보틀과 같이 두꺼운 성형체를 성형한 경우에도 유동 불량을 일으켜 표면 상태가 평활하지 않거나, 중합 입자간에 응력 집중이 발생하여 기계 강도가 충분히 발휘하지 않거나 한다. 한편, R이 20 μm 이하이면, 중합 입자의 이력은 남지 않는다.

★ 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조의 측정

에틸렌계 중합체를 신동금속공업사제 유압식 프레스 성형기를 사용하여, 190℃에서 용해시킨 후, 10 MPa의 압력으로 시트 형상으로 하여, 20℃로 설정한 냉각 프레스로 0.5 mm 두께의 프레스 시트를 작성하였다. 그 후, 마이크로톰 등을 사용하여 0.5 mm (프레스 시트의 두께) × 10 내지 20 μm 정도로 절삭한다. 그 후, 절삭면에 글리세린을 소량 도포하여 프레파라트에 밀착시켜, 그 위로부터 커버 유리를 얹어 관찰용 시료로 하였다. 이 시료를 크로스 니콜 프리즘 편광관 사이에 세트하여 75 배 정도 및 150배 정도로 확대한 광학 현미경으로 관찰하였다. 도 29 및 도 30에, 시야의 일부에만 결정 구조가 관찰되는 경우로 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다고 하는 것의 예와, 시야 전체에 결정 구조가 관찰되는 경우로 10 μm를 넘는 연속한 결정 구조가 존재한다고 하는 것의 예를 나타낸다. 또한, 스케일 바는 전체 길이로 0.5 mm이다.

★ 메틸 분기수의 측정

<sup>13</sup>C-NMR에 의해 폴리에틸렌의 분자쇄중에 있어서의 1,000 카본당 메틸 분기수를 측정하였다. 측정은 일본 전자 (주) 제 EPC 500형 핵자기 공명 장치 (<sup>1</sup>H: 500 MHz)를 사용하였다. 적산 회수 1만 내지 3만회로 측정하였다. 또한, 화학 시프트 기준으로서 주쇄 메틸렌의 피크 (29.97 ppm)를 사용하였다. 직경 10 mm의 시판용 NMR 측정 석영 유리관 중에, 샘플 250 내지 400 mg과 특급 o-디클로로벤젠 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 제) : 벤젠-d<sub>6</sub> (ISOTEC 사제) = 5:1 (체적비)의 혼합액 3 ml를 넣어 120℃로 가열, 균일 분산시켜 측정하였다. NMR 스펙트럼에 있어서의 각 흡수의 귀속은 화학의 영역 증간 141호 NMR-총결과 실험 가이드 [I], 132페이지 내지 133페이지에 준하여 행하였다. 1,000 카본당 메틸 분기수는 5 내지 45 ppm의 범위에 나타나는 흡수의 적분 총합에 대한 메틸 분기 유래의 메틸기의 흡수 (19.9 ppm)의 적분 강도 비로부터 산출하였다. 탄소수 1,000개당 메틸 분기수가 0.08개 미만인 경우에는 측정 한계 이하로 검출되지 않는다.

★ 극한 점도 ([η])

데칼린 용매를 사용하여, 135℃에서 측정한다. 즉, 조립 펠릿 약 20 mg을 데칼린 15 ml에 용해하여, 135℃의 오일 배스 중에서 비점도 n<sub>sp</sub>를 측정한다. 이 데칼린 용액에 데칼린 용매를 5 ml 추가하여 희석 후, 동일한 방법으로 비점도 n<sub>sp</sub>를 측정한다. 이 희석 조작을 2회 더 반복하여, 농도 (C)를 0에 외삽한 때의 n<sub>sp</sub>/C의 값을 극한 점도로서 구한다 (하기식 참조).

$$[\eta] = \lim(n_{sp}/C) \quad (C \rightarrow 0)$$

★ 밀도 (d)

190℃로 설정한 신동금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여, 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 0.5 mm 두께의 시트를 성형하고 (스페이서 형상; 240 × 240 × 0.5 mm 두께의 판으로 45 × 45 × 0.5 mm, 9개 취합), 20℃로 설정한 다른 신동금속공업사

제 유압식 열프레스기를 사용하여, 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축함으로써 냉각하여 측정용 시료를 작성하였다. 열판은 5 mm 두께의 SUS판을 사용하였다. 이 프레스 시트를 120℃에서 1시간 열처리하여, 1시간에 걸쳐서 직선적으로 실온까지 서냉한 후, 밀도 구배관으로 측정하였다.

★ 데칸에 대한 가용성

용매로 140℃로 제어된 데칸을 사용하고, 시료는 0.5 mm 두께 프레스 시트로부터 잘라내거나, 또는 조립 펠릿을 사용하여 농도를 1 mg/ml로 하는 것 이외에는 JIS K 6796에 준하여 겔 함량의 측정을 행하여, 겔 분율이 1 wt% 이하인 경우, 140℃ 데칸에 대하여 가용으로 한다.

★ 프레스 시트의 내환경 응력 균열 시험: ESCR (hr)

190℃로 설정한 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2 mm 두께의 시트를 성형하고 (스페이서 형상; 240 × 240 × 2 mm 두께의 판으로 80 × 80 × 2 mm, 4개 취함), 20℃로 설정한 다른 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축함으로써 냉각하여 측정용 시료를 작성하였다. 열판은 5 mm 두께의 SUS판을 사용하였다. 상기 80 × 80 × 2 mm 두께 프레스 시트로부터, 13 mm × 38 mm의 시험편을 덤벨로 펀칭하여, 평가 시료로 제공하였다.

내환경 응력 파괴 (ESCR)성은 ASTM D1693에 준하여 행하였다. 평가 조건 (벤트 스트립법)의 개략을 이하에 나타냈다.

샘플 형상 : 프레스 성형 C법

시험편 38 × 13 mm 두께 2 mm (HDPE)

노치 길이 19 mm, 깊이 0.35 mm

시험 온도: 50℃ 항온 수조 50.0 ± 5℃로 제어할 수 있는 것

샘플의 유지 : 내 치수 11.75 mm 길이 165 mm의 시험편 홀더에 전용인 벤딩 지그를 사용하여 세트한다.

계면활성제: 노닐페닐폴리옥시에틸렌에탄올 (AntaroxCO-630의 상품명으로 시판)을 물로 희석하여 10% 농도로 사용한다.

평가법: F50 파괴 시간 (50% 파괴 시간)을 대수 확률지를 사용하여 구한다.

★ 프레스 시트의 굴곡 탄성률

상기 ESCR성 측정용 80 × 80 × 2 mm 두께 프레스 시트로부터 폭 12.7 mm, 길이 63.5 mm의 시험편을 펀칭하여, ASTM-D-790에 준거하여, 시험 온도 23℃, 벤딩 속도 5.0 mm/min, 벤딩 스팬간 거리 32.0 mm에서 측정하였다.

★ tanδ (= 손실 탄성률 G''/저장 탄성률 G')

tanδ의 상세한 것은 예를 들면 고분자 간행회, "강좌·레올로지" 일본 레올로지학회편 20 내지 23페이지에 기재되어 있다. 측정은 레오메트릭스 (Rheometrics) 사제 레오미터 (Rheometer) RDS-II를 사용하여 저장 탄성률 G' (Pa)와 손실 탄성률 G'' (Pa)의 각주파수 (ω(rad/sec)) 분산을 측정하였다. 샘플 홀더는 25 mmφ 패러렐 플레이트를 사용하고 샘플 두께는 약 2 mm로 하였다. 측정 온도는 190℃로 하여, 0.04 ≤ ω ≤ 400의 범위에서 G', G''를 측정하였다. 측정점은 ω1 자리수 당 5점으로 하였다. 변형량은 측정 범위에서의 토크가 검출가능하고, 또한 토크 오버로 되지 않는 2 내지 25%의 범위에서 적절히 선택하였다.

★ 보틀의 좌굴 강도, 내환경 응력 파괴 (ESCR)성 측정 및 펀치오프성을 관찰하기 위한 보틀의 작성

플라코 사 (PLACO CO., LTD.)제 압출 블로 성형기 (기종명: 3B 50-40-40)를 사용하여, 설정 온도 180℃, 다이 지름 23 mmφ, 코어 지름 21 mmφ, 압출량 12 kg/hr, 금형 온도 25℃, 클램핑 속도 1.4초, 클램핑 압력 5.5t, 블로잉 공기압 5 kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 블로 성형을 행하여, 내용량 1,000 cc, 중량 50 g의 원통병을 얻었다.

★ 보틀의 좌굴 강도

상기와 같이 작성한 보틀을 인스트론 (Instron Corporation)제 만능 시험기로 크로스 헤드 속도 20 mm/min의 조건에서 좌굴 강도를 측정하였다.

★ 보틀의 내환경 응력 파괴 (ESCR)성

상기와 같이 작성한 보틀 중에 키친 하이터 ((Kao Corporation) 제)를 100 cc충전한 후, 입구부를 수지로 시일하고, 65°C의 오븐 중에 유지하여 파괴 시간을 관찰하고, 대수 확률지를 사용하여 F50 파괴 시간을 구하였다.

★ 보틀의 펀치오프성 (펀치부 두께비의 측정)

상기와 같이 블로 성형하여 얻어진 보틀의 저부를 금형의 매칭면과 직각을 이루는 방향으로 잘랐을 때, 보틀 중심부의 두께를 a, 가장 두터운 부분의 두께를 b로 하면, 펀치부 두께비는 (a/b)로 나타낸다. 이 값이 클수록 펀치 형상은 양호하다 (도 31 참조).

★ 80°C의 인장 피로 강도

190°C로 설정한 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 2 mm 두께 및 6 mm 두께의 시트를 성형하고 (스페이서 형상: 240 × 240 × 2 mm 두께의 판으로 80 × 80 × 2 mm, 4개 취합 및 200 × 200 × 6 mm 두께의 판으로 30 × 60 × 6 mm, 4개 취합), 20°C로 설정한 다른 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축함으로써 냉각하여, 80°C 인장 피로 강도 측정용 시료를 작성하였다. 30 × 60 × 6 mm 두께 프레스 시트로부터, 세로 5 내지 6 mm × 가로 6 mm × 길이 60 mm의 각주로 절삭하여, 실측정용 평가 시료로 하였다.

인장 피로 강도 (시험편 형상)는 시마즈 제작소 (SHIMADZU CORPORATION) 제 서보펄서 (Servopulser) EHF-ER1KN×4-40L형을 사용하여, JIS K-6774에 준거. (전주 (全周) 노치식, 노치 깊이 1 mm) 평가 조건의 개략은 이하와 같고; 시험편 형상(5 내지 6 × 6 × 60 mm 각주 노치 들어감), 시험 파형 및 시험 주파수 (직사각형파 0.5 Hz), 시험 온도 (80°C), 실용력이 10 내지 18 MPa인 범위에서 수 점 측정하여, 시료가 파괴했을 때의 진동 회수를 피로 강도로 하였다. 또한, 적어도 실용력이 다른 3점 이상에서 측정하고, 파단 회수로 3 자리수 이상 또는 실용력으로 3 MPa 이상의 범위에서 측정하고, 대수 근사의 최소 이승법으로 근사식을 작성하여, 파단 회수가 10,000회 및 100,000회 시에 상당하는 실용력을 구한다.

★ 23°C 인장 피로 강도

190°C로 설정한 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서 도 32에 나타내는 3 mm 두께의 덤벨 (ASTM-D-1822 Type S)을 성형하고 (스페이서 형상: 240 × 240 × 3 mm 두께의 판으로 ASTM-D-1822 Type S의 형상을 작성), 20°C로 설정한 다른 신등금속공업사제 유압식 열프레스기를 사용하여, 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축함으로써 냉각하여, 스페이서로부터 꺼낸 시료를 실측정용 평가 시료로 하였다.

23°C 인장 피로 강도는 시마즈 제작소 제 서보펄서 EHF-FG10KN-4LA형을 사용하여, JIS K-7118에 준거하여 측정하였다.

평가 조건의 개략을 이하에 나타냈다.

시험편 형상: ASTM-D-1822 Type S (도 32 기재의 덤벨, 노치 없음)

시험 파형 및 시험 주파수: 정현파 4Hz

시험 온도: 23°C

인장 피로 강도 시험은 로드 셀의 최저 하중을 4.9 N (0.5 kgf)으로 일정하게 하여, 최고 하중을 시험전 시험편의 중앙부 단면적으로 보정한 실용력이 17 내지 25 MPa인 범위에서 상술한 평가 조건 (시험 온도, 시험 파형 및 시험 주파수)에서 수

접 측정하였다. 시료가 50% 신장했을 때를 파괴로 간주하여, 이 때의 진동 회수를 최고 하중의 실용력에서의 파괴 강도로 하였다. 파단 회수로 1 자리수 이상 또는 실용력으로 1 MPa 이상의 범위에서 측정하고, 대수 근사의 최소 이송법으로 근사식을 작성하여, 파단 회수가 10,000회일 때에 상당하는 실용력을 구한다.

#### 실시에

이하 실시예에 의거하여 본 발명을 더욱더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

#### [합성예 1]

##### [고체 촉매 성분 (a)의 제조]

200℃에서 3시간 건조한 실리카 8.5 kg를 33 리터의 톨루엔으로 현탁상으로 한 후, 메틸알루미늄옥산 용액 (Al = 1.42 몰/리터) 82.7 리터를 30분간에 걸쳐서 적하하였다. 그 다음에 1.5시간에 걸쳐서 115℃까지 승온하여, 그 온도로 4시간 반응시켰다. 그 후 60℃까지 강온하여, 상징액을 데칸테이션법에 따라 제거하였다. 얻어진 고체 촉매 성분을 톨루엔으로 3회 세정한 후, 톨루엔으로 재현탁화해 고체 촉매 성분 (a)을 얻었다 (전체 용적 150 리터).

##### [담지 촉매의 제조]

충분히 질소 치환한 100 ml의 이구 플라스크 중에, 톨루엔 20 ml로 현탁시킨 고체 촉매 성분 (a)을 알루미늄 환산으로 20.39 mmol 넣고, 그 현탁액을 교반하면서, 실온하 (23℃)에서 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐) 지르코늄디클로라이드의 농도 2 mmol/리터의 톨루엔 용액을 45.2 ml (0.09 mmol) 가한 후, 60분 교반하였다. 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-데칸 50 ml를 사용하여 세정을 4회 행하고, 얻어진 담지 촉매를 100 ml의 n-데칸에 리슬러리하여 (reslurried) 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 (β)을 얻었다.

#### [실시예 1]

##### [중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 합성예 1에서 얻은 고체 촉매 성분 (β) 3.85 ml (Zr 원자로서 0.003 mmol 상당)를 투입하고, 수소 함량 2.53 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 70분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

이 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 2.7 ml를 투입하고, 수소 함량 0.10 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 20.5분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실효시킨 후, 폴리머를 여과, 세정하여, 진공하 80℃에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 84.50 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 이차 항산화제로서의 트리(2,4-디-t-부틸페닐)포스페이트를 0.1 중량부, 내열 안정제로서의 n-옥타데실-3-(4'-히드록시-3', 5'-디-t-부틸페닐)프로피오네이트를 0.1 중량부, 염산 흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.05 중량부 배합한다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토틸 (2축 배치식 용융 혼련장치)을 사용하여 설정 온도 190℃에서, 수지 주입량 40 g (장치 배치 용적 = 60 cm<sup>3</sup>), 50 rpm, 5분간 용융 혼련한 후 꺼내어, 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. CFC 분별의 등고선을 도 1에, 저온측으로부터 분 3 차원 차트 (조감도)를 도 2에, 고온측으로부터 분 3 차원 차트 (조감도)를 도 3에, 피크 온도 (T<sub>2</sub>)(℃)에서의 용출 성분의 GPC 곡선을 도 4에, 73 내지 76(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 5에, 95 내지 96(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 또한, 이 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 80℃의 인장 파괴 강도가 극히 높은 것을 알 수 있다 (도 33 참조).

#### [실시예 2]

## [중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헥탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 합성예 1에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\beta$ ) 3.90 ml (Zr 원자로서 0.00304 mmol 상당)를 투입하고, 수소 함량 2.53 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 63분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

상기 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 2.7 ml를 투입하고, 수소 함량 0.15 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 20.5분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실효시킨 후, 폴리머를 여과, 세정해, 진공하 80℃에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 84.50 g이었다.

이 중합 입자 100 증량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스틱밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 상기 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 80℃의 인장 피로 강도가 높은 것을 알 수 있다(도 33 참조).

## [합성예 2]

## [담지 촉매의 제조]

충분히 질소 치환한 반응기 중에, 톨루엔에 현탁시킨 합성예 1에서 합성한 고체 촉매 성분 ( $\alpha$ )을 알루미늄 환산으로 19.60 mol을 넣고, 그 현탁액을 교반하면서, 실온하 (20 내지 25℃)에서 디페닐메틸렌(시클로펜타디에닐)(2,7-디-t-부틸플루오레닐)지르코늄디클로라이드 37.38 mmol/리터 용액을 2 리터 (74.76 mmol) 가한 후, 60분 교반하였다. 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 40 리터를 사용하여 세정을 2회 행하고, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산에 리슬러리하여 25 리터의 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\gamma$ )을 얻었다.

[고체 촉매 성분 ( $\gamma$ )의 예비 중합에 의한 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )의 제조]

교반기 부착 반응기에 질소 분위기하, 정제 n-헥산 15.8 리터 및 상기 고체 촉매 성분 ( $\gamma$ )을 투입한 후, 트리이소부틸알루미늄 5 mol을 가해 교반하면서, 고체 성분 1 g당 4시간으로 3 g의 폴리에틸렌을 생성 상당량의 에틸렌으로 예비 중합을 행하였다. 중합 온도는 20 내지 25℃로 유지하였다. 중합 종료후, 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 35 리터를 사용하여 세정을 4회 행하여, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산 20 리터로 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 얻었다.

## [비교예 1]

## [중합]

제 1 중합조에, 헥산을 50 리터/hr, 합성예 2에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.15 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 5.0 kg/hr, 수소를 65 NI/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85℃, 반응압 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다. 제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 65℃로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거되었다.

그 후, 상기 내용물은 헥산 20 리터/hr, 에틸렌 4.0 kg/hr, 수소 0.2 NI/hr, 1-헥센 450 g/hr과 함께 제 2 중합조로 연속적으로 공급되어, 중합 온도 70℃, 반응압 7 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.5 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하고, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다. 또한, 본 비교예 1에 있어서는 후술하는 실시예 3에서 행한 것과 같은 상기 내용물에서의 메탄올의 공급은 실시하지 않았다.

다음에, 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 서모플라스틱사 제 20 mmφ 단축 압출기 (L/D = 28, 폴 플라이트 스크루, 압축비 = 3, 메쉬 60/100/60)를 사용하여 설정 온도 230℃에서 수지 압출량 60 g/min, 100 rpm으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다.

CFC 분별의 등고선을 도 7에, 저온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 8에, 고온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 9에, 피크 온도 (T<sub>2</sub>)(℃)에 있어서의 용출 성분의 GPC 곡선을 도 10에, 73 내지 76(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 11에, 95 내지 96(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 12에 나타낸다. 또한, 도 13은 조감도 (도 8 또는 도 9)에 있어서, Log (M)를 x축, Temp (℃)를 y축, 세로축을 z 축으로 한 경우의 용출 성분의 y-z 면으로의 투영도 (용출 곡선)와 용출 성분량의 적분치 (전체를 100 area%)를 나타낸다.

도 33에 나타낸 바와 같이, 이 시료의 80℃의 인장 피로 강도는 그다지 높지 않다.

[비교예 2]

비교예 1에서 얻은 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 2축 압출기 BT-30 (30 mmφ, L/D = 46, 동방향 회전, 니딩 존 (kneading zone) 4개소)을 사용하여 설정 온도 240℃에서, 수지 압출량 22 g/min, 100 rpm으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 비교예 1과 비교하면 평활도가 높고, 80℃ 인장 피로 강도도 약간 높지만, 실시예 1과 비교하면, 80℃ 인장 피로 강도가 낮다 (도 33 참조).

[비교예 3]

미즈이 가가꾸 사(Mitsui Chemicals, Inc.)제 하이펙스 7700M 제품 펠릿을 측정용 시료로 하였다. 코모노머는 1-부텐이다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6 내지 8에 나타낸다. 100배 시야에서 관찰한 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 바와 같이, 이 시료는 80℃ 인장 피로 측정에서는 실시예에 비해 피로 강도가 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 도 34에 나타낸 바와 같이 23℃ 인장 피로 측정에서도 다른 실시예에 비해 강도가 낮다.

[비교예 4]

일본국 특개 2002-53615호 공보 기재의 실시예 1에서 사용하고 있는 촉매를 사용하여, 80℃ 슬러리 중합에 의해 [η] = 0.72 dl/g의 에틸렌 단독 중합체 및 [η] = 5.2 dl/g 및 부텐 1 함량 = 1.7 mol%의 에틸렌-부텐-1 공중합체를 얻었다. 이 둘을 49/51 (중량비)의 비율로 혼합하고, 130℃ 파라크실렌에 10 g/1000 ml의 농도로 용해, 3시간 교반 후 1시간에 걸쳐서 20℃의 3000 ml 아세톤으로 석출시켜, 유리 필터를 사용하여 여과, 60℃에서 일주야 진공 건조 후, 라보플라스토밀을 사용하여 용융 혼련하여, 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 및 표 6에 나타낸다.

[비교예 5]

바셀사 (Basell Corp.) 제 HDPE (상품명 호스탈렌 (Hostalen), 브랜드명 CRP100)의 제품 펠릿을 측정용 시료로 하였다. 코모노머는 1-부텐. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6 내지 8에 나타낸다. CFC 분별에 의한 등고선을 도 14에, 저온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 15에, 고온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 16에, 피크 온도 (T<sub>2</sub>)(℃)에서의 용출 성분의 GPC 곡선을 도 17에, 73 내지 76(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 18에, 95 내지 96(℃)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 19에 나타낸다. 또한, 여기에

서는  $T_1 = T_2$ 이다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타난 바와 같이, 상기 시료의 80°C 인장 피로 측정 시험에서는 실시예에 비해 피로 강도가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 도 34에 나타난 바와 같이, 23°C 인장 피로 측정에서도 다른 실시예에 비해 강도가 낮다.

[실시예 3]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.11 mmol/hr, 트리에틸 알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 5.0 kg/hr, 수소를 57 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 65°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거되었다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 4.0 kg/hr, 수소 0.2 Nl/hr, 1-헥센 130 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80°C, 반응압 4.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.2 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에, 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 2축 압출기 BT-30을 사용하여 비교예 2와 동일한 설정 온도, 수지 압출량 및 회전수의 조건에서 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6 내지 8에 나타낸다.

CFC 분별의 등고선을 도 20에, 저온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 21에, 고온측으로부터 본 3 차원 차트 (조감도)를 도 22에, 피크 온도 ( $T_2$ )(°C)에서의 용출 성분의 GPC 곡선을 도 23에, 73 내지 76(°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 24에, 95 내지 96(°C)에서 용출하는 성분의 GPC 곡선을 도 25에 나타낸다. 또한 도 26은 조감도 (도 21 또는 도 22)에 있어서, Log (M)를 x축, Temp (°C)를 y축, 세로축을 z축으로 한 경우의 용출 성분의 y-z면에서의 투영도 (용출 곡선)와 용출 성분량의 적분치 (전체를 100 area%)를 나타낸다. 도 27은 이 용출 성분량 적분치 (전체를 100 area%)만을 나타낸 것이다. 또한 도 27 중에는 상기 비교예 1, 3 및 5 및 후기하는 실시예 12 및 13에서 얻어진 (또는 사용한) 에틸렌계 중합체에 관해서도 병기하였다.

본 실시예 3에서 얻어진 에틸렌계 중합체의 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타난 바와 같이, 이 시료의 80°C 인장 피로 측정 시험에서는 비교예에서 사용한 중합체에 비해 피로 강도가 높은 것을 알 수 있다. 또한 도 34에 나타난 바와 같이 23°C 인장 피로 측정에 있어서도 다른 비교예에 비해 강도가 높다.

[실시예 4]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.11 mmol/hr, 트리에틸 알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소를 125 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 65°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 3.0 kg/hr, 수소 0.07 NI/hr, 1-헥센 30 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80°C, 반응압 4.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 0.8 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후 상기 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토틸을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20°C 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다.

[비교예 6]

미즈이 가가꾸사 제 하이펙스 6200B 제품 펠릿을 측정용 시료로 하였다. 코모노머는 1-부텐이다. 또한, 이 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 5에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 실시예 4와 비교하면, 강성과 ESCR성과의 밸런스가 뒤떨어지는 것을 알 수 있었다.

[합성예 3]

[담지 촉매의 제조]

충분히 질소 치환한 반응기 중에, 톨루엔에 현탁시킨 합성예 1에서 합성한 고체 촉매 성분 (α)을 알루미늄 환산으로 9.50 mmol을 넣고, 그 현탁액을 교반하면서, 실온하 (20 내지 25°C)에서 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드 3 mmol/리터 용액을 12.6 밀리리터 (0.038 mmol) 가한 후, 60분 교반하였다. 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-펜탄 50 ml를 사용하여 세정을 4회 행하여, 얻어진 담지 촉매를 50 ml의 n-펜탄에 리슬러리하여 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 (θ)을 얻었다.

[고체 촉매 성분 (θ)의 예비 중합에 의한 고체 촉매 성분 (φ)의 제조]

교반기 부착 반응기에 질소 분위기하, 상기 고체 촉매 성분 (θ)을 투입한 후, 트리아소부틸알루미늄 1.92 mmol을 가해 교반하면서, 고체 성분 1 g당 1시간에서 3 g의 폴리에틸렌을 생성 상당량의 에틸렌으로 예비 중합을 행하였다. 중합 온도는 25°C로 유지하였다. 중합 종료후, 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-펜탄 50 밀리리터를 사용하여 세정을 4회 행하여, 얻어진 담지 촉매를 n-펜탄 100 밀리리터로 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 (φ)을 얻었다.

[실시예 5]

[중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 합성예 3에서 얻은 고체 촉매 성분 (φ) 6.50 ml(Zr 원자 0.0018 mmol 상당)를 투입하고, 수소 함량 2.50 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80°C에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 70.5분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

상기 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-옥텐 20.0 ml를 투입하고, 수소 함량 0.021 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 65°C에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 19.5분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실효시킨 후, 폴리머를 여과, 세정하여, 진공하 80°C에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 104.9 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하고, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다.

[실시예 6]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 (δ)을 Zr 원자로 환산하여 0.13 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 5.0 kg/hr, 수소를 57 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85℃, 반응압 8.3 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.6 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다. 제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.35 kg/cm<sup>2</sup>G, 60℃로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 3.5 kg/hr, 수소 0.5 Nl/hr, 1-헥센 220 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80℃, 반응압 3.8 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.2 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 상기 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기 (스크루 지름 65 mm, L/D = 28, 스크린 메쉬 40/60/300×4/60/40)를 사용하여 설정 온도 200℃, 수지 압출량 25 kg/hr으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 바와 같이, 상기 시료의 80℃ 인장 피로 측정에서는 비교예에서 사용한 시료에 비해 피로 강도가 높다.

[실시예 7]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 (δ)을 Zr 원자로 환산하여 0.13 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 5.0 kg/hr, 수소를 55 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85℃, 반응압 8.1 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.6 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.35 kg/cm<sup>2</sup>G, 60℃로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 3.0 kg/hr, 수소 0.5 Nl/hr, 1-헥센 130 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80℃, 반응압 3.9 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.2 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기를 사용하여 실시예 6과 동일한 설정 온도 및 수지 압출량으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6 내지 8에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 80°C 인장 피로 측정 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이, 상기 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 피로 강도가 높다.

[합성에 4]

[고체 촉매 성분의 제조]

합성에 4에 한해, 실리카로서 평균 입경이 3  $\mu\text{m}$ , 비표면적이 800  $\text{m}^2/\text{g}$ 이며, 세공 용적이 1.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ 인  $\text{SiO}_2$  (ASAHI GLASS CO., LTD. 제)를 사용하였다.

200°C에서 3시간 건조한 실리카 9.0 kg을 60.7 리터의 톨루엔으로 현탁상으로 한 후, 메틸알루미늄옥산 용액 (Al로서 3.03 몰/리터) 61.8 리터를 30분간 적하하였다. 그 다음에 1.5시간에 걸쳐서 115°C까지 승온하여, 동온도에서 4시간 반응시켰다. 그 후 60°C까지 강온하여, 상징액을 데칸테이션법에 따라 제거하였다. 얻어진 고체 촉매 성분을 톨루엔으로 3회 세정한 후, 톨루엔으로 재현탁하여 고체 촉매 성분 ( $\epsilon$ )을 얻었다 (전체 용적 150 리터).

[담지 촉매의 제조]

충분히 질소 치환한 반응기 중에, 고체 촉매 성분 ( $\epsilon$ )을 알루미늄 환산으로 9.58 mol을 넣고, 그 현탁액을 교반하면서, 실온하 (20 내지 25°C)에서 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드 12.42 mmol/리터 용액을 2 리터(24.84 mmol) 가한 후, 60분 교반하였다. 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 40리터를 사용하여 세정을 2회 행하고, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산에 리슬러리하여 25 리터의 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\kappa$ )을 얻었다.

[고체 촉매 성분 ( $\kappa$ )의 예비 중합에 의한 고체 촉매 성분 ( $\lambda$ )의 제조]

교반기 부착 반응기에 질소 분위기하, 정제 n-헥산 21.9 리터 및 상기 고체 촉매 성분 ( $\kappa$ )을 투입한 후, 트리에소부틸알루미늄 1.7 mol을 가해 교반하면서, 고체 성분 1 g당 2시간에서 3 g의 폴리에틸렌을 생성 상당량의 에틸렌으로 예비 중합을 행하였다. 중합 온도는 20 내지 25°C로 유지하였다. 중합 종료후, 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 40 리터를 사용하여 세정을 3회 행하여, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산 20 리터로 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\lambda$ )을 얻었다.

[실시예 8]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 4에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\lambda$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.11 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 15 mmol/hr, 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소를 105  $\text{Nl/hr}$ 로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 7.9  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ , 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.30  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ , 60°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 상기 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 4.0 kg/hr, 수소 2.0  $\text{Nl/hr}$ , 1-헥센 80 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80°C, 반응압 2.5  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ , 평균 체류 시간 1.1 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실행시켰다. 그 후, 상기 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기를 사용하여 실시예 6과 동일한 설정 온도 및 수지 압출량으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 80°C 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 시료는 비교예의 시료에 비해 피로 강도가 높다.

[합성에 5]

[담지 촉매의 제조]

충분히 질소 치환한 반응기 중에, 톨루엔에 현탁시킨 합성에 1에서 합성한 고체 촉매 성분 ( $\alpha$ )을 알루미늄 환산으로 19.60 mol을 넣고, 그 현탁액을 교반하면서, 실온하 (20 내지 25°C)에서 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드 31.06 mmol/리터 용액을 2 리터(62.12 mmol) 가한 후, 60분 교반하였다. 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 40 리터를 사용하여 세정을 2회 행하고, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산에 리슬러리하여 25 리터의 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\tau$ )을 얻었다.

[고체 촉매 성분 ( $\tau$ )의 예비 중합에 의한 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )의 제조]

교반기 부착 반응기에 질소 분위기하, 정제 n-헥산 15.8 리터 및 상기 고체 촉매 성분 ( $\tau$ )을 투입한 후, 트리아소부틸알루미늄 5 mol을 가해 교반하면서, 고체 성분 1 g당 4시간에서 3 g의 폴리에틸렌을 생성 상당량의 에틸렌으로 예비 중합을 행하였다. 중합 온도는 20 내지 25°C로 유지하였다. 중합 종료후, 교반을 정지한 후, 상징액을 데칸테이션으로 제거하고, n-헥산 35 리터를 사용하여 세정을 4회 행하고, 얻어진 담지 촉매를 n-헥산 20 리터로 촉매 현탁액으로서 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 얻었다.

[실시에 9]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.14 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소를 120 NI/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 7.9 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.6 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.30 kg/cm<sup>2</sup>G, 60°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 7.0 kg/hr, 수소 3.0 NI/hr, 1-헥센 100 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80°C, 반응압 3.8 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.1 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실행시켰다. 그 후, 상기 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기를 사용하여 실시예 6과 동일한 설정 온도 및 수지 압출량으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지

3 및 표 6에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 80°C 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 시료는 비교예의 시료에 비해 피로 강도가 높다. 또한 도 34에 나타낸 바와 같이, 23°C 인장 피로 측정에서도 비교예의 시료에 비해 강도가 높다.

[실시예 10]

[중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 합성에 1에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\beta$ ) 4.87 ml (Zr 원자 0.0038 mmol 상당)를 투입하고, 수소 함량 2.50 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80°C에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 54.5분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

상기 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헵센 1.0 ml를 투입하고, 수소 함량 0.10 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80°C에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 15.75분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실효시킨 후, 폴리머를 여과, 세정하고, 진공하 80°C에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 102.50 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20°C 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 비교예에 비해 강성과 ESCR성이 우수하다.

[실시예 11]

[중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.11 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 6.0 kg/hr, 수소를 100 NI/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 65°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 5.0 kg/hr, 수소 1.5 NI/hr, 1-헵센 55 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 70°C, 반응압 6.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.2 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헵센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 2축 압출기를 사용하여 설정 온도 190°C에서, 수지 압출량 20 g/min, 100 rpm으로 조립하여, 측정용 시료로 하였다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 5에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 비교예에 비해 강성과 ESCR성이 우수하다. 또한 보틀 성형체의 물성도 비교예에 비해 우수한 것을 알 수 있었다.

[실시예 12]

## [중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.08 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소를 52 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 7.3 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.6 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.30 kg/cm<sup>2</sup>G, 60°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거되었다.

그 후, 그 내용물은 헥산 43 리터/hr, 에틸렌 3.8 kg/hr, 수소 14.0 Nl/hr, 1-헥센 20 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 75°C, 반응압 4.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.0 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 이차 항산화제로서의 트리(2,4-디-*t*-부틸페닐)포스페이트를 0.20 중량부, 내열 안정제로서의 *n*-옥타데실-3-(4'-히드록시-3',5'-디-*t*-부틸페닐)프로피오네이트를 0.20 중량부, 염산 흡수제로서의 스테아르산칼슘을 0.15 중량부 배합한다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기를 사용하여 실시예 6과 동일한 설정 온도 및 수지 압출량으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 또한, 이 시료를 사용하여 보틀 성형을 행하여, 물성을 측정한 결과를 표 5에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 보틀 성형체는 비교예와 비교하여 강성이 우수하고, 다른 실시예에 비해 성형성이 우수하다.

## [실시예 13]

## [중합]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.13 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 5.0 kg/hr, 수소를 67 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 7.4 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.7 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.30 kg/cm<sup>2</sup>G, 60°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 43 리터/hr, 에틸렌 3.9 kg/hr, 수소 10.0 Nl/hr, 1-헥센 110 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 75°C, 반응압 4.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.1 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실효시켰다. 그 후, 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기를 사용하여 실시예 6과 동일한 설정 온도 및 수지 압출량으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6 내지 8에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 도 33에 나타낸 80°C 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 시료는 비교예에 비해 피로 강도가 높다. 또한 도 34에 나타낸 바와 같이, 23°C 인장 피로 측정에서도 다른 비교예에 비해 강도가 높다.

## [실시예 14]

제 1 중합조에, 헥산을 45 리터/hr, 합성에 2에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\delta$ )을 Zr 원자로 환산하여 0.24 mmol/hr, 트리에틸알루미늄을 20 mmol/hr, 에틸렌을 7.0 kg/hr, 수소를 125 Nl/hr로 연속적으로 공급하고, 또한 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하면서, 중합 온도 85°C, 반응압 8.5 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 2.5 hr이라는 조건에서 중합을 행하였다.

제 1 중합조로부터 연속적으로 배출된 내용물은 내압 0.2 kg/cm<sup>2</sup>G, 65°C로 유지된 플래시 드럼으로 미반응 에틸렌 및 수소가 실질적으로 제거된다.

그 후, 그 내용물은 헥산 35 리터/hr, 에틸렌 4.0 kg/hr, 수소 1.0 Nl/hr, 1-헥센 50 g/hr과 함께 제 2 중합조에 연속적으로 공급되어, 중합 온도 80°C, 반응압 2.8 kg/cm<sup>2</sup>G, 평균 체류 시간 1.2 hr이라는 조건에서 계속해서 중합을 행하였다.

제 2 중합조에 있어서도 중합조 내의 액 레벨이 일정하게 되도록 중합조 내용물을 연속적으로 배출하였다. 1-헥센을 다량으로 함유하는 중합체의 생성 등, 의도하지 않는 중합을 방지하기 위해, 제 2 중합조로부터 배출된 내용물에 메탄올을 2 리터/hr로 공급하여 중합용 촉매를 실패시켰다. 그 후 그 내용물 중의 헥산 및 미반응 모노머를 용매 분리 장치로 제거, 건조하여 중합체를 얻었다.

다음에 입자상 에틸렌계 중합체 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 2축 압출기 BT-30을 사용하여 실시예 11과 동일한 설정 온도, 수지 압출량 및 회전수의 조건에서 조립하여 측정용 시료로 하였다. 100배 시야에서 관찰한 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 이 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 또한, 이 시료를 사용하여 보틀 성형을 행하여, 물성을 측정하고 결과를 표 5에 나타낸다.

## [실시예 15]

실시예 4에서 얻은 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 2축 압출기 BT-30을 사용하여 실시예 11과 동일한 설정 온도, 수지 압출량 및 회전수의 조건에서 조립하여 측정용 시료로 하였다. 또한, 이 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 100배 시야에서 관찰한 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 5에 나타낸다. 또한, 이 시료를 사용하여 보틀 성형을 행하여, 물성을 측정하고 결과를 표 5에 나타낸다.

## [실시예 16]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 합성에 1에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\beta$ ) 6.70 ml (Zr 원자 0.0038 mmol에 상당)를 투입하고, 수소 함량 2.50 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80°C에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 65분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

이 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 1.5 ml를 투입하고, 수소 함량 0.10 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80°C에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 10.5분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실패시킨 후, 폴리머를 여과, 세정해, 진공하 80°C에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 97.80 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20°C 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140°C 데칸에 가용이다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 비교예에 비해 강성과 ESCR성이 우수하다.

## [실시예 17]

실시예 14에서 얻은 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토티를 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 비교예에 비해 강성, ESCR성이 우수하다.

## [비교예 7]

미즈이 가가꾸사 제 하이펙스 3000B 제품 펠릿을 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 실시예에 비해 강성이 뒤떨어지고, ESCR성도 그다지 좋지 않다.

## [실시예 18]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml(0.25 mmol), 합성에 1에서 얻은 고체 촉매 성분(β) 8.00 ml(Zr 원자 0.0045 mmol 상당)을 투입하고, 수소 함량 2.53 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 80분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고, 질소 치환을 행하여 에틸렌-수소 혼합 가스를 제거하였다.

이 오토클레이브에 농도 1 mol/리터의 트리아소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 0.4 ml를 투입하고, 수소 함량 0.10 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 12.75분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실효시킨 후, 폴리머를 여과, 세정해, 진공하 80℃에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 110.70 g이었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토티를 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 이 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 비교예에 비해, 강성이 우수하다.

## [실시예 19]

실시예 4에서 얻은 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 서모플라스틱사 제 20 mmφ 단축 압출기를 사용하여 설정 온도 190℃에서, 수지 압출량 60 g/min, 100 rpm으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 실시예 4에 비해 평활성이 낮기 때문에, ESCR성도 낮다.

## [비교예 8]

일본 폴리에틸렌사 (Japan Polyethylene Corporation) 제 노바텍 (Novatec) HD HB332R 제품 펠릿을 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 4에 나타낸다. 실시예에 비해, 강성과 ESCR성이 뒤떨어진다.

## [비교예 9]

실시예 3에서 얻은 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 서모플라스틱사 제 20 mmφ 단축 압출기를 사용하여 비교예 1과 동일한 설정 온도, 수지 압출량 및 회전수의 조건으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성

을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 실시예 3에 비해 평활성이 낮고, 도 33에 나타낸 80℃ 인장 피로 측정 결과로부터는 비교예에 비해 피로 강도가 낮은 것을 알 수 있다. 또한 인장 피로 측정 후의 시료의 파단면은 거의 신장하지 않고 파단하였다.

#### [합성예 6]

[고체 촉매 성분 ( $\beta$ )의 예비 중합에 의한 고체 촉매 성분 ( $\pi$ )의 제조]

200 ml의 교반기 부착 삼구 유리 반응기에 질소 분위기하 정제 헥산 28 ml, 트리이소부틸알루미늄 2 ml(2 mmol), 및 상기 합성예 1에서 합성한 고체 촉매 성분 ( $\beta$ ) (Zr 원자 0.03 mmol 상당)을 투입한 후, 고체 성분 1 g당 1시간에서 3 g의 폴리 에틸렌을 생성 상당량의 에틸렌으로 예비 중합을 행하였다. 중합 온도는 20℃로 유지하였다. 중합 종료후, 반응기를 질소로 치환하고, 충분히 질소 치환된 유리제 필터로 질소 분위기하 예비 중합 촉매를 여과하여, 정제 헥산으로 3회 세정 후, 약 100 ml의 정제 데칸에 현탁하여 촉매병에 전액 이액하여 고체 촉매 성분 ( $\pi$ )을 얻었다.

#### [비교예 10]

##### [중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 100 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.5 ml (0.5 mmol), 합성예 6에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\pi$ ) 10.0 ml (Zr 원자 0.003 mmol 상당)를 투입하고, 수소로 1.6 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하고, 그 다음에 에틸렌으로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여 80℃에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌을 첨가하여, 40분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고 질소 치환을 행하여, 에틸렌, 수소를 제거하였다.

이 오토클레이브에 농도 1.0 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 1.5 ml를 투입하고, 수소 함량 0.0990 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 50분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실행시킨 후, 폴리머를 여과, 세정하고, 진공하 80℃로 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 150.2 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 이 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 도 33에 나타낸 80℃ 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 중합체는 실시예 1의 중합체에 비해 피로 강도가 낮다. 또한 인장 피로 측정 후의 시료의 파단면은 거의 신장하지 않고 파단하였다.

#### [실시예 20]

##### [중합]

충분히 질소 치환한 1000 ml의 오토클레이브에 n-헵탄 500 ml를 넣고, 농도 1 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.5 ml (0.5 mmol), 합성예 6에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\pi$ ) 7.0 ml (Zr 원자 0.00214 mmol 상당)를 투입하고, 수소로 1.6 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하고, 그 다음에 에틸렌으로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여 80℃에서 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌을 첨가하여, 50분간 중합하였다. 중합 후, 탈압하고 질소 치환을 행하여, 에틸렌, 수소를 제거하였다.

이 오토클레이브에 농도 1.0 mol/리터의 트리이소부틸알루미늄 0.25 ml (0.25 mmol), 1-헥센 2.7 ml를 투입하고, 수소 함량 0.0994 vol%의 에틸렌-수소 혼합 가스로 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 가압하여, 80℃에서 재차 중합을 개시하였다. 중합 중은 8.0 kg/cm<sup>2</sup>G로 유지되도록 에틸렌-수소 혼합 가스를 첨가하여, 70분간 중합하였다. 중합 종료후, 탈압하고, 메탄올을 가해 촉매를 실행시킨 후, 폴리머를 여과, 세정하고, 진공하 80℃에서 12시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 90.2 g이었다.

이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재

하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 6에 나타낸다. 도 33에 나타낸 80℃ 인장 피로 측정으로부터 명백한 바와 같이, 상기 시료는 비교예 기재의 시료에 비해 피로 강도가 높다. 또한 인장 피로 측정 후의 시료의 파단면은 거의 신장하지 않고 파단하였다.

#### [실시예 21]

충분히 건조되고, 질소 치환된 중합기에 헥산 1200 리터를 넣고, 트리아소부틸알루미늄을 650 mmol 도입한 후, 중합기 내의 질소를 제거하기 위해 에틸렌으로 가압, 탈압을 3회 반복하여 행하였다. 중합기 내의 온도를 70℃가 될 때까지 가온한 상태에서, 에틸렌으로 0.50 MPa까지 가압하고, 또한 수소로 기상부의 수소 농도가 29 mol%가 되도록 가압하였다. 합성예 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 1.6 mmol을 투입함과 동시에, 에틸렌을 30 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 0.2 Nm<sup>3</sup>/hr의 속도로 피드하여, 80℃에서 중합을 개시하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 52 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 탈압하고, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 계 내의 온도가 55℃까지 강온하였다. 계 내의 에틸렌, 수소를 제거한 후, 다시 계 내를 70℃까지 가온하고, 1-헥센을 1.95 리터를 가한 후, 에틸렌으로 0.35 MPa까지 가압하였다. 에틸렌을 24 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 1.0 NI/hr의 속도로 피드하여, 80℃에서 중합을 재개하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 28 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 신속하게 다른 용기에 중합 슬러리를 이송하고, 탈압하여, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 메탄올을 20 NI/hr로 1시간 피드함으로써 촉매를 실행시켰다. 이 때, 계 내의 온도는 60℃로 유지하였다.

폴리머는 여과에 의해 헥산과 분리하고, 과잉의 헥산으로 세정한 후, 3시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 102.5 kg이었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기 (스크루 지름 65 mm, L/D = 28, 스크린 메쉬 #300×4매)를 사용하여 설정 온도 200℃, 수지 압출량 25 kg/hr으로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 7 내지 8에 나타낸다. 도 34에 나타낸 23℃ 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 시료는 다른 비교예에서 사용한 시료에 비해 강도가 높다.

#### [실시예 22]

충분히 건조되고, 질소 치환된 중합기에 헥산 1200 리터를 넣고, 트리아소부틸알루미늄을 650 mmol 도입한 후, 중합기 내의 질소를 제거하기 위해 에틸렌으로 가압, 탈압을 3회 반복하여 행하였다. 중합기 내의 온도를 70℃가 될 때까지 가온한 상태에서, 에틸렌으로 0.50 MPa까지 가압하고, 또한 수소로 기상부의 수소 농도가 28 mol%가 되도록 가압하였다. 합성예 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 1.6 mmol을 투입함과 동시에, 에틸렌을 32 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 0.2 Nm<sup>3</sup>/hr의 속도로 피드하여, 80℃에서 중합을 개시하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 52 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 탈압하고, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 계 내의 온도가 55℃까지 강온하였다. 계 내의 에틸렌, 수소를 제거한 후, 다시 계 내를 70℃까지 가온하여, 1-헥센을 1.95 리터를 가한 후, 에틸렌으로 0.35 MPa까지 가압하였다. 에틸렌을 26 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 1.1 NI/hr의 속도로 피드하여, 80℃에서 중합을 재개하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 23 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 신속하게 다른 용기에 중합 슬러리를 이송하고, 탈압하여, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 메탄올을 20 NI/hr로 1시간 피드함으로써 촉매를 실행시켰다. 이 때, 계 내의 온도는 60℃로 유지하였다.

폴리머는 여과에 의해 헥산과 분리하고, 과잉의 헥산으로 세정한 후, 3시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 99.5 kg이었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기 (스크루 지름 65 mm, L/D = 28, 스크린 메쉬 # 300×4매)를 사용하여 설정 온도 200℃, 수지 압출량 25 kg/hr로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 7 내지 8에 나타낸다. 도 34에 나타낸 23℃ 인장 피로 측정 결과로부터 알 수 있는 바와 같이, 이 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 강도가 높다.

#### [실시예 23]

충분히 건조되고, 질소 치환된 중합기에 헥산 1200 리터를 넣고, 트리아소부틸알루미늄을 650 mmol 도입한 후, 중합기 내의 질소를 제거하기 위해 에틸렌으로 가압, 탈압을 3회 반복하여 행하였다. 중합기 내의 온도를 70℃가 될 때까지 가온

한 상태에서, 에틸렌으로 0.50 MPa까지 가압하고, 또한 수소로 기상부의 수소 농도가 29 mol%가 되도록 가압하였다. 합성예 5에서 얻은 고체 촉매 성분 ( $\omega$ )을 Zr 원자로 환산하여 1.6 mmol을 투입함과 동시에, 에틸렌을 32 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 0.1 Nm<sup>3</sup>/hr의 속도로 피드하여, 80°C에서 중합을 개시하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 40 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 탈압하고, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 계 내의 온도가 55°C까지 강온하였다. 계 내의 에틸렌, 수소를 제거한 후, 다시 계 내를 70°C까지 가온하여, 1-헥센을 1.39 리터를 가한 후, 에틸렌으로 0.35 MPa까지 가압하였다. 에틸렌을 26 Nm<sup>3</sup>/hr, 수소를 3.2 NI/hr의 속도로 피드하여, 80°C에서 중합을 재개하였다. 에틸렌을 연속적으로 공급하기 시작하고나서 에틸렌 공급 적산량이 33 Nm<sup>3</sup>에 이른 후, 에틸렌, 수소의 공급을 정지함과 동시에, 신속하게 다른 용기에 중합 슬러리를 이송하고, 탈압하여, 질소로 에틸렌, 수소를 제거하면서 메탄올을 20 NI/hr로 1시간 피드함으로써 촉매를 실행시켰다. 이 때, 계 내의 온도는 60°C로 유지하였다.

폴리머는 여과에 의해 헥산과 분리하여, 과잉의 헥산으로 세정한 후, 3시간 건조하였다. 얻어진 폴리머는 91.0 kg이었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 플라코사 제 단축 압출기 (스크루 지름 65 mm, L/D = 28, 스크린 메쉬 #300×4매)를 사용하여 설정 온도 200°C, 수지 압출량 25 kg/hr로 조립하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140°C 데칸에 가용이다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 7 내지 8에 나타낸다. 도 34에 나타낸 23°C 인장 피로 측정 결과에도 나타낸 바와 같이, 이 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 강도가 높다.

[합성예 7]

[담지 촉매의 제조]

글로브 박스 내에서, 1 리터의 사구 플라스크에 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드를 0.18 g 칭량하였다. 플라스크를 글로브 박스에서 꺼내어, 톨루엔 46 ml와 MAO/SiO<sub>2</sub>의 톨루엔 슬러리 140 ml (고체량 8.82 g)를 질소하에서 가하고, 30분간 교반하여 담지를 행하였다. 얻어진 디(p-톨릴)메틸렌(시클로펜타디에닐)(옥타메틸옥타히드로디벤조플루오레닐)지르코늄디클로라이드/MAO/SiO<sub>2</sub>/톨루엔 슬러리는 n-헵탄으로 99% 치환을 행하고, 최종적인 슬러리량을 450 ml로 하여, 고체 촉매 성분 ( $\alpha$ )을 제조하였다. 또한, 이 조작은 실온에서 행하였다.

[실시예 24]

[에틸렌 중합]

내용량 200 리터의 교반기 부착 오토클레이브에, 헵탄 86.5 리터, 트리이소부틸알루미늄 90 mmol, 상기에서 제조한 고체 촉매 성분 ( $\alpha$ ) 9 g을 장입하였다. 내온을 80°C로 유지하고, 에틸렌과 수소를 장입하여, 내압을 0.6 MPa/G로 유지하여, 중합을 행하였다. 장입한 에틸렌량은 13.7 kg이었다.

계속해서, 중합조 내 압력을 0 MPa/G까지 탈압하고, 질소로 치환을 행하여, 중합조 내의 수소를 제거하였다.

그 다음에, 1-헥센 340 ml를 장입하였다. 내온을 65°C로 유지하고, 에틸렌과 수소를 장입하여, 내압을 0.5 MPa/G로 유지하여, 중합을 행하였다. 장입한 에틸렌량은 9.0 kg이었다.

얻어진 폴리에틸렌 슬러리를 내용량 500 리터의 교반기 부착 오토클레이브에 전체량 이액하고, 메탄올을 10.7 ml 장입하여, 촉매의 탈활을 행하였다. 이 슬러리를 교반기 부착 여과 건조기에 이액하여, 여과를 행한 후, 85°C, 6시간 진공 건조하여, 폴리에틸렌 파우더를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토티를 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20°C 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10  $\mu$ m를 초과하는 연속한 결정 구조는

존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이었다. 또한, 상기 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 7 내지 8에 나타낸다. 도 34에 나타낸 23℃ 인장 피로 측정 결과에도 나타낸 바와 같이, 이 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 강도가 강하다.

[실시예 25]

[에틸렌 중합]

내용량 200 리터의 교반기 부착 오토클레이브에, 헵탄 86.5 리터, 트리이소부틸알루미늄 90 mmol, 합성에 7에서 제조한 고체 촉매 성분 (σ) 9 g을 장입하였다. 내온을 80℃로 유지하고, 에틸렌과 수소를 장입하여, 내압을 0.6 MPa/G로 유지하여, 중합을 행하였다. 장입한 에틸렌량은 13.7 kg이었다.

계속해서, 중합조 내 압력을 0 MPa/G까지 탈압하고, 질소로 치환을 행하여, 중합조 내의 수소를 제거하였다.

그 다음에, 1-헥센 473 ml를 장입하였다. 내온을 65℃로 유지하고, 에틸렌과 수소를 장입하여, 내압을 0.5 MPa/G로 유지하여, 중합을 행하였다. 장입한 에틸렌량은 9.0 kg이었다.

얻어진 폴리에틸렌 슬러리를 내용량 500 리터의 교반기 부착 오토클레이브에 전체량 이액하고, 메탄올을 10.7 ml 장입하여, 촉매의 탈활을 행하였다. 이 슬러리를 교반기 부착 여과 건조기에 이액하여, 여과를 행한 후, 85℃, 6시간 진공 건조하여, 폴리에틸렌 파우더를 얻었다.

다음에 이 중합 입자 100 중량부에 대하여, 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 이차 항산화제, 내열 안정제 및 염산 흡수제를 동량부 배합하였다. 그런 후에 동양정기사 제 라보플라스토밀을 사용하여 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 설정 온도, 수지 주입량, 회전수 및 용융 시간 조건에서 용융 혼련한 후, 꺼내어 20℃ 설정의 냉각 프레스로 시트로 하여, 이것을 적당한 크기로 절단하는 등을 행하여 측정용 시료로 하였다. 편광 현미경 관찰에 있어서, 10 μm를 초과하는 연속한 결정 구조는 존재하지 않는다. 140℃ 데칸에 가용이다. 또한, 그 시료를 사용하여 프레스 시트를 작성하여, 물성을 측정하였다. 결과를 표 1 내지 3 및 표 7 내지 8에 나타낸다. 도 34에 나타낸 23℃ 인장 피로 측정 결과에 나타낸 바와 같이, 이 시료는 비교예에서 사용한 시료에 비해 강도가 강하다.

[표 1]

	[η]	밀도	Mw/Mn	코모노머	코모노머량	Me 분기
	dl/g	kg/m <sup>3</sup>	-		mol%	/1000C
실시예 1	3.10	953	17.7	1-헥센	0.33	<0.08
실시예 2	2.75	954	16.0	1-헥센	0.35	<0.08
비교예 1	3.69	953	18.7	1-헥센	0.60	<0.08
비교예 2	3.69	953	18.7	1-헥센	0.60	<0.08
비교예 3	3.34	952	18.3	1-부텐	0.80	0.3
비교예 4	3.01	953	14.5	1-부텐	0.87	<0.08
비교예 5	3.48	953	24.4	1-부텐	-	-
실시예 3	3.10	953	14.5	1-헥센	0.29	<0.08
실시예 4	2.10	968	17.1	1-헥센	0.06	<0.08
비교예 6	2.38	957	14.4	1-부텐	0.30	0.3
실시예 5	3.56	955	34.3	1-옥텐	0.63	<0.08
실시예 6	3.22	952	20.4	1-헥센	0.43	<0.08
실시예 7	3.11	957	17.1	1-헥센	0.24	<0.08
실시예 8	3.27	960	33.2	1-헥센	0.22	<0.08
실시예 9	3.26	953	27.1	1-헥센	0.19	<0.08
실시예 10	2.63	967	18.0	1-헥센	0.05	<0.08
실시예 11	2.62	964	15.4	1-헥센	0.04	<0.08
실시예 12	1.92	966	8.2	1-헥센	0.02	<0.08
실시예 13	3.21	958	18.3	1-헥센	0.16	<0.08
실시예 14	2.30	964	16.2	1-헥센	0.10	<0.08

실시예 15	2.10	968	17.1	1-헥센	0.06	<0.08
실시예 16	2.22	964	15.3	1-헥센	0.16	<0.08
실시예 17	2.30	964	16.2	1-헥센	0.10	<0.08
비교예 7	2.31	962	14.9	1-부텐	-	-
실시예 18	2.47	965	18.3	1-헥센	0.05	<0.08
실시예 19	2.10	968	17.1	1-헥센	0.06	<0.08
비교예 8	2.09	956	8.1	1-헥센	-	-
비교예 9	3.10	953	14.5	1-헥센	0.29	<0.08
비교예 10	2.93	953	12.6	1-헥센	0.19	-
실시예 20	3.14	955	19.5	1-헥센	0.29	<0.08
실시예 21	3.38	958	42.5	1-헥센	0.29	<0.08
실시예 22	3.36	961	39.6	1-헥센	0.25	<0.08
실시예 23	4.03	957	39.8	1-헥센	0.30	<0.08
실시예 24	3.47	959	22.7	1-헥센	0.21	<0.08
실시예 25	3.01	959	26.7	1-헥센	0.34	<0.08

비교예 5, 7 및 8의 시료는 안료가 들어있기 때문에, <sup>13</sup>C-NMR 측정은 행하지 않았다.

[표 2]

	CFC						
	73 내지 76°C 용출	70 내지 85°C 용출	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>1</sub> - T <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> °C 용출	95 내지 96°C 용출
	Mw	S <sub>x</sub> /S <sub>total</sub>	°C	°C	°C	가장 강한 피크 점의 분자량	10,000 미만에서 가장 강한 피크 점의 분자량
실시예 1	3,100	0.071	97	92	5	523,000	26,000
실시예 2	3,200	-	97	91	6	505,000	26,000
비교예 1	585,000	0.289	97	83	14	937,000	21,000
비교예 2	585,000	0.289	97	82	15	937,000	21,000
비교예 3	210,000	0.225	97	96	1	195,000	29,000
비교예 5	248,000	0.148	96	96	0	144,000	31,000
실시예 3	2,900	0.042	97	91	6	493,000	22,000
실시예 4	3,200	-	97	97	0	499,000	21,000
비교예 6	4,500	0.105	97	96	1	127,000	36,000
실시예 5	3,200	-	97	91	6	712,000	25,000
실시예 6	3,200	-	97	89	8	590,000	23,000
실시예 7	3,200	-	97	91	6	625,000	22,000
실시예 8	3,100	-	97	91	6	687,000	22,000
실시예 9	3,200	-	97	93	4	513,000	22,000
실시예 10	3,100	-	97	97	0	444,000	24,000
실시예 11	2,900	0.064	97	97	0	223,000	17,000
실시예 12	3,200	0.051	97	97	0	250,000	21,000
실시예 13	3,700	0.051	97	95	2	336,000	25,000
실시예 14	3,200	0.072	97	96	1	254,400	18,000
실시예 15	3,200	-	97	97	0	499,000	21,000
실시예 16	-	-	-	-	-	-	-
실시예 17	3,200	-	97	96	1	254,400	18,000
비교예 7	-	-	-	-	-	-	-
실시예 18	-	-	-	-	-	-	-

실시예 19	3,200	-	97	97	0	499,000	21,000
비교예 8	-	-	-	-	-	-	-
비교예 9	2,900	-	97	91	6	493,000	22,000
비교예 10	-	-	-	-	-	-	-
실시예 20	-	-	-	-	-	-	-
실시예 21	3,300	-	96	92	4	641,000	21,000
실시예 22	3,300	-	96	92	4	625,000	21,000
실시예 23	3,400	-	96	91	5	579,000	21,000
실시예 24	3,600	0.065	97	95	2	483,000	25,000
실시예 25	3,600	-	97	91	6	507,000	23,000

[표 3]

	GPC 곡선의 피크 분리					R μm
	저분자량측			고분자량측		
	Mw <sub>1</sub>	Mw/Mn	wt%	Mw <sub>2</sub>	Mw/Mn	
실시예 1	21,300	2.7	52	418,000	2.7	15
실시예 2	22,500	2.8	54	362,000	2.8	12
비교예 1	20,000	2.1	59	627,000	2.2	55
비교예 2	20,000	2.1	59	627,000	2.2	12
비교예 3	27,800	5.2	51	384,000	5.4	15
비교예 5	37,300	5.4	51	586,000	6.9	12
실시예 3	27,600	2.0	58	416,000	1.9	17
실시예 4	18,600	2.3	71	539,000	2.3	15
비교예 6	46,300	5.3	76	556,000	5.2	12
실시예 5	18,200	2.3	64	637,000	2.3	11
실시예 6	27,800	2.0	60	517,000	2.0	17
실시예 7	27,800	2.1	64	547,000	2.1	17
실시예 8	18,500	2.0	68	610,000	2.0	16
실시예 9	21,200	2.6	53	408,000	2.5	8
실시예 10	21,800	2.8	69	393,000	1.9	10
실시예 11	20,800	2.1	61	381,000	2.1	12
실시예 12	35,600	2.2	69	287,000	2.2	10
실시예 13	26,300	2.1	60	461,000	2.1	11
실시예 14	17,100	2.0	66	404,000	2.0	15
실시예 15	18,600	2.3	71	539,000	2.3	14
실시예 16	21,500	3.0	68	340,000	1.9	9
실시예 17	18,600	2.3	71	539,000	2.3	15
비교예 7	46,600	6.4	81	647,000	5.6	11
실시예 18	18,900	2.8	60	366,000	2.8	8
실시예 19	18,600	2.3	71	539,000	2.3	83
비교예 8	49,800	3.1	82	352,000	2.9	-
비교예 9	27,600	2.0	58	416,000	1.9	110
비교예 10	24,000	2.4	47	301,000	2.4	11
실시예 20	25,300	2.5	57	450,000	2.1	10
실시예 21	10,700	2.2	57	564,000	3.0	12
실시예 22	11,900	2.1	60	532,000	2.7	8
실시예 23	12,200	2.2	52	474,000	2.7	19
실시예 24	26,300	2.7	63	508,000	1.7	6
실시예 25	16,400	2.7	62	443,000	1.8	7

[표 4]

	굴곡탄성률 MPa	ESCR성 hr	tan δ	핀치오프부 두께비 (a/b)
실시예 4	1,670	233	0.40	0.60
비교예 6	1,250	300	0.69	1.00
실시예 10	1,580	554	0.40	-
실시예 11	1,500	227	0.43	0.40
실시예 12	1,500	12	0.75	1.00
실시예 14	1,500	>600	0.41	0.45
실시예 15	1,670	>600	0.40	0.60
실시예 16	1,560	>600	-	-
실시예 17	1,650	>600	0.40	-
비교예 7	1,450	21	0.79	1.00
실시예 18	1,670	62	0.51	-
실시예 19	1,650	51	0.40	0.60
비교예 8	1,150	3	0.76	-

[표 5]

	좌굴강도 (N)	ESCR 파괴시간 F50 (hr)
비교예 6	340	100
실시예 11	390	100
실시예 12	380	25
실시예 14	380	>500
실시예 15	450	>500

[표 6]

	80℃ 인장피로							
	응력	회수	응력	회수	응력	회수	응력	회수
	MPa	회	MPa	회	MPa	회	MPa	회
실시예 1	13.0	163,990	14.4	28,880	14.9	9,727	16.6	62
실시예 2	-	-	13.7	91,880	14.1	5,213	16.2	43
비교예 1	10.5	458,020	11.6	36,680	12.3	2,540	14.0	110
비교예 2	10.8	538,490	11.5	101,030	12.7	1,085	13.9	69
비교예 3	-	-	10.5	14,690	12.3	2,690	14.6	108
비교예 4	11.5	56,839	13.0	3,054	13.5	429	13.7	70
비교예 5	11.3	16,260	12.1	8,675	12.4	3,731	14.5	220
실시예 3	12.9	155,246	13.3	94,685	13.7	8,060	-	-
실시예 5	12.3	194,918	12.7	13,094	12.9	3,300	13.1	680
실시예 6	13.5	108,184	14.1	3,314	14.2	1,818	-	-
실시예 7	12.8	74,110	13.4	20,359	14.5	599	-	-

실시예 8	13.0	170,239	13.6	19,613	14.0	8,064	-	-
실시예 9	13.7	65,746	13.9	9,657	14.7	623	-	-
실시예 13	12.0	94,819	12.6	39,958	13.2	11,284	13.9	358
비교예 9	11.7	36,906	12.6	2,230	13.5	782	-	-
비교예 10	9.1	43,126	10.0	19,759	11.9	25,311	12.5	10,122
실시예 20	13.7	73,484	14.8	869	16.2	245	-	-

[표 7]

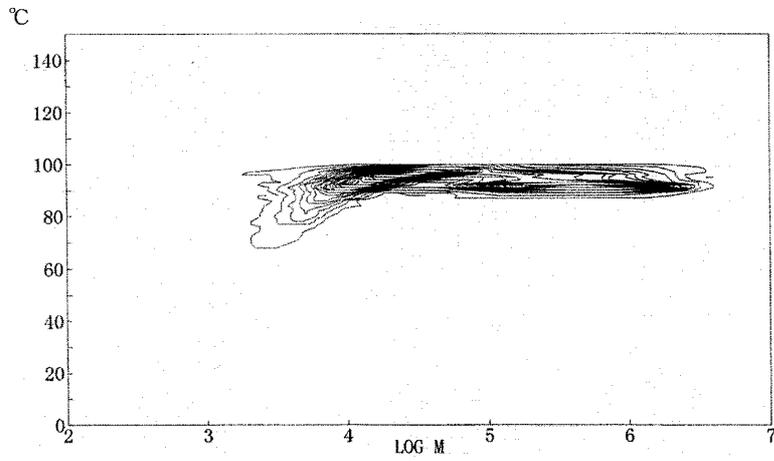
		23℃ 인장 피로			
실시예 3	파단회수	6563	17580	62070	419130
	실응력	20.56	19.83	18.99	18.6
실시예 7	파단회수	17715	37405	67950	308500
	실응력	21	20.28	19.83	19.06
실시예 13	파단회수	10508	23482	39692	101558
	실응력	21.88	21.07	20.63	20.11
실시예 21	파단회수	14696	26090	66644	175108
	실응력	22.11	21.22	20.63	20.18
실시예 22	파단회수	19635	36688	88478	434769
	실응력	22.27	21.14	20.42	19.9
실시예 23	파단회수	4652	13622	30649	107677
	실응력	22.11	21.07	20.56	19.84
실시예 24	파단회수	9870	37214	147598	891911
	실응력	20.72	19.7	18.86	18.41
실시예 25	파단회수	21131	52038	145079	290351
	실응력	21.14	20.41	19.91	19.32
비교예 3	파단회수	5754	12318	38630	115000
	실응력	19.36	19.25	18.67	17.84
비교예 5	파단회수	19550	47205	271605	1580000
	실응력	19.25	18.73	18.27	17.81

[표 8]

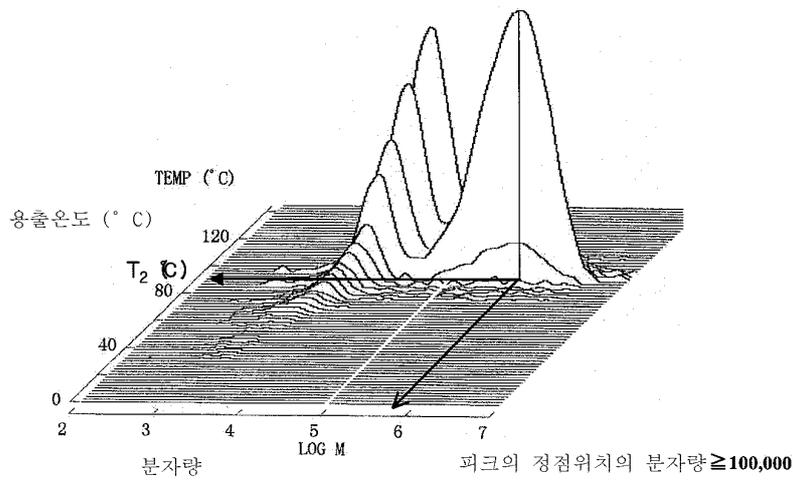
밀도	밀도 kg/m <sup>3</sup>	청구 하한 MPa	청구 상한 MPa	실응력 MPa	파단회수 회	회귀식
실시예 3	953	19.5	21.8	20.2	10,000	$y = -0.4690 \ln(x) + 24.483$
실시예 7	957	20.0	24.2	21.2	10,000	$y = -0.6616 \ln(x) + 27.333$
실시예 13	958	20.1	24.8	21.8	10,000	$y = -0.7783 \ln(x) + 28.986$
실시예 21	958	20.1	24.8	22.2	10,000	$y = -0.7398 \ln(x) + 28.977$
실시예 22	961	20.5	26.6	22.3	10,000	$y = -0.7087 \ln(x) + 28.864$
실시예 23	957	20.0	24.2	21.4	10,000	$y = -0.7128 \ln(x) + 28.002$
실시예 24	959	20.2	25.4	20.5	10,000	$y = -0.5125 \ln(x) + 25.230$
실시예 25	959	20.2	25.4	21.6	10,000	$y = -0.6671 \ln(x) + 27.747$
비교예 3	952	19.4	21.2	19.2	10,000	$y = -0.5163 \ln(x) + 23.981$
비교예 5	953	19.5	21.8	19.3	10,000	$y = -0.3124 \ln(x) + 22.219$

도면

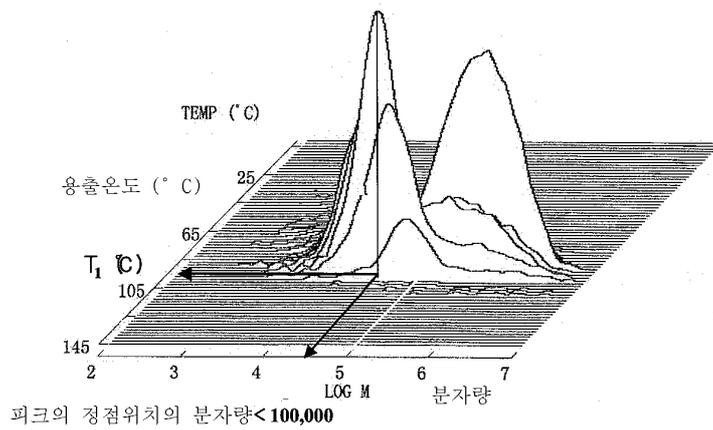
도면1



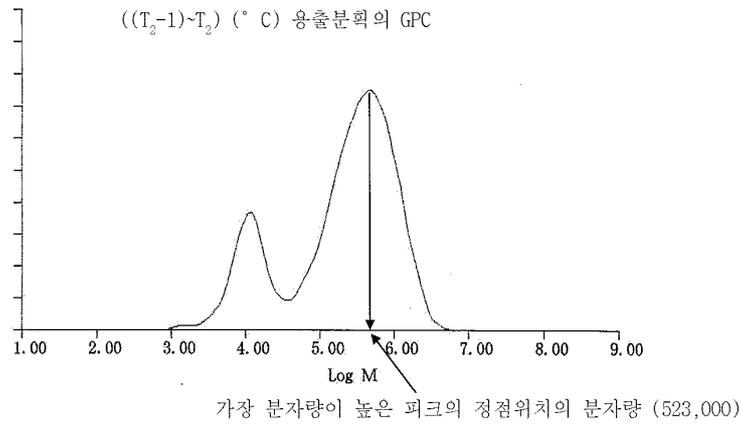
도면2



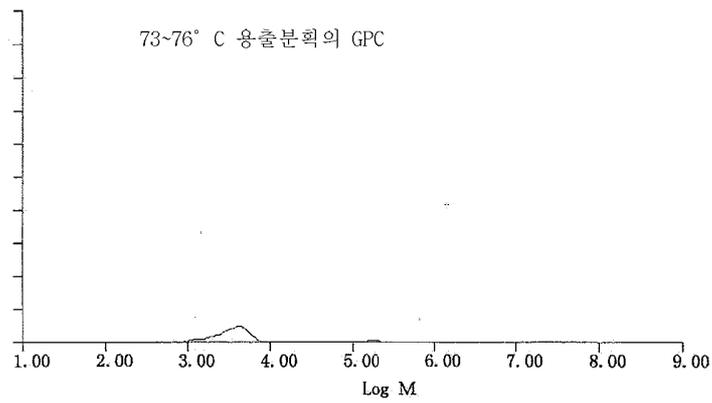
도면3



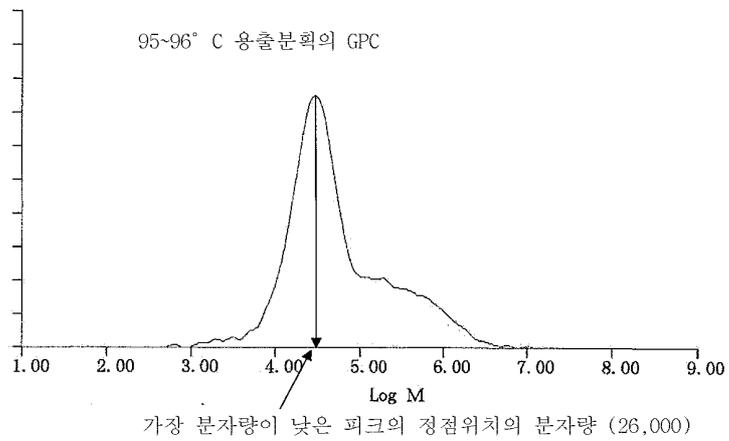
도면4



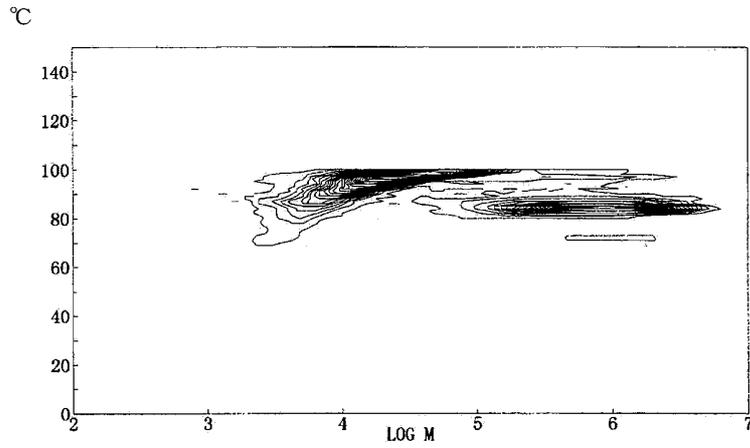
도면5



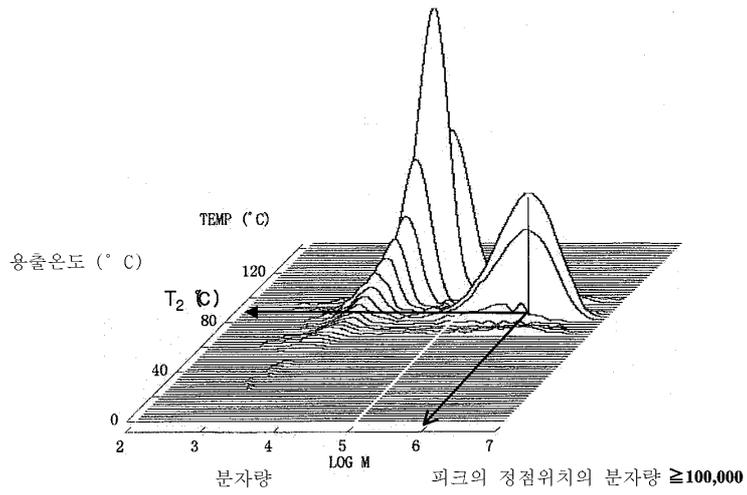
도면6



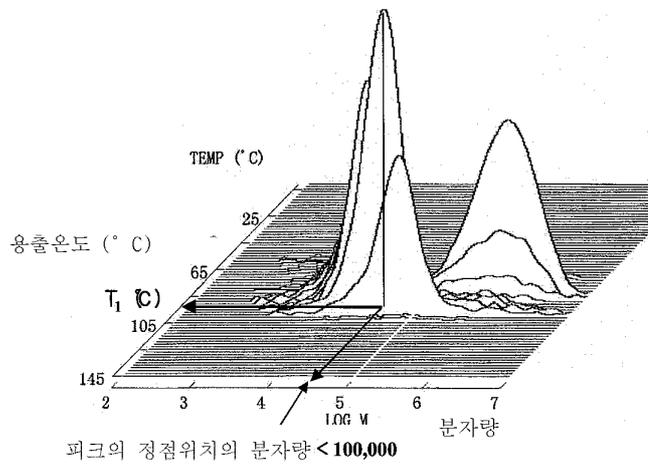
도면7



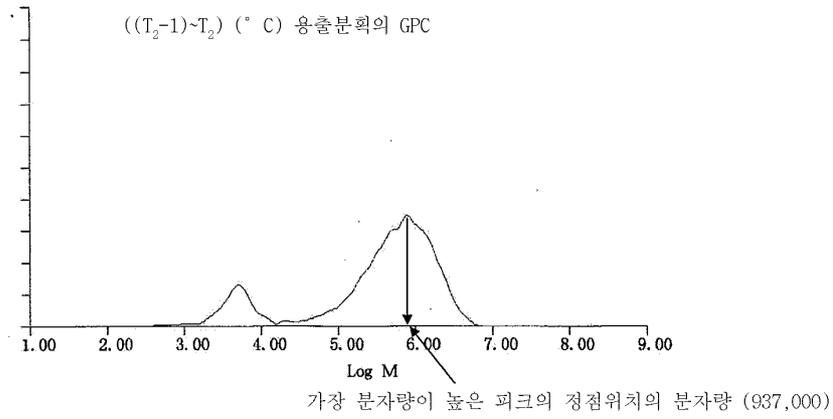
도면8



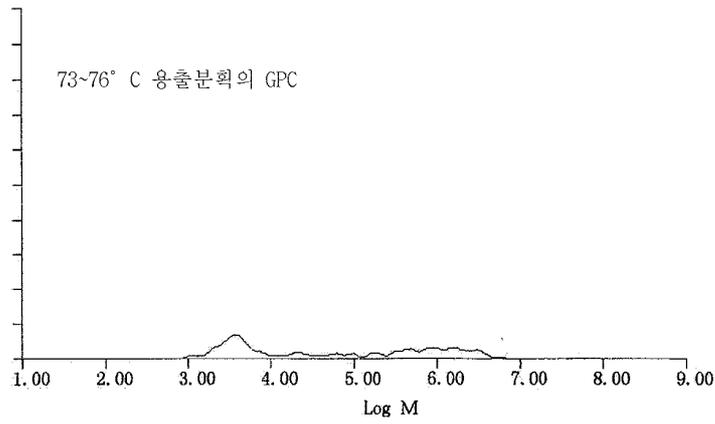
도면9



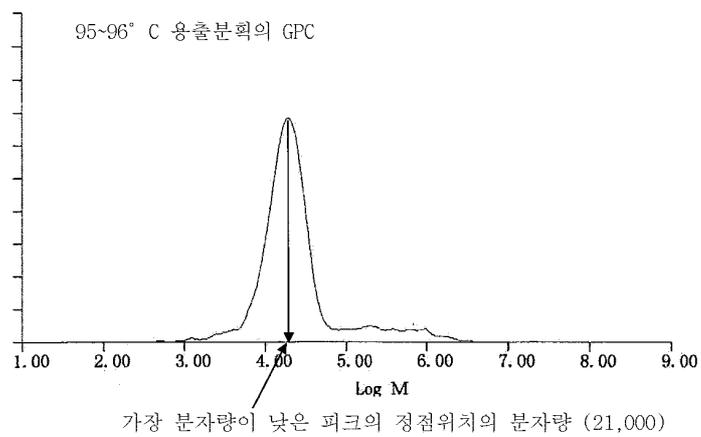
도면10



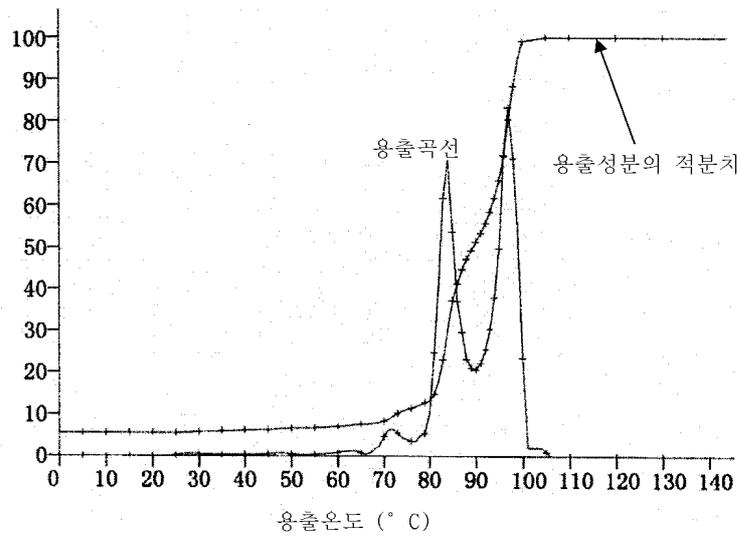
도면11



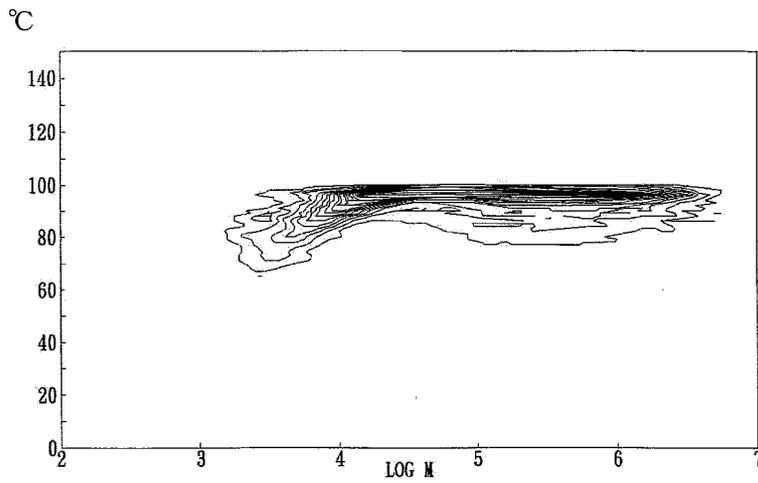
도면12



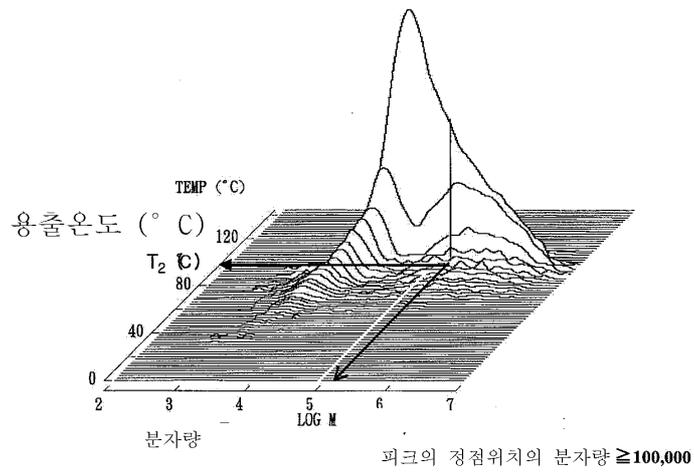
도면13



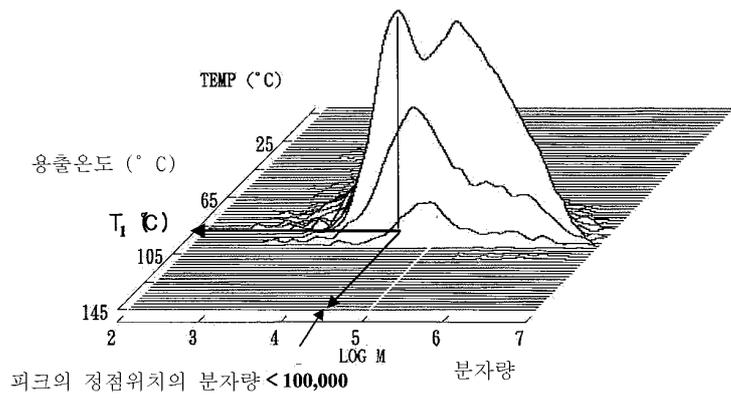
도면14



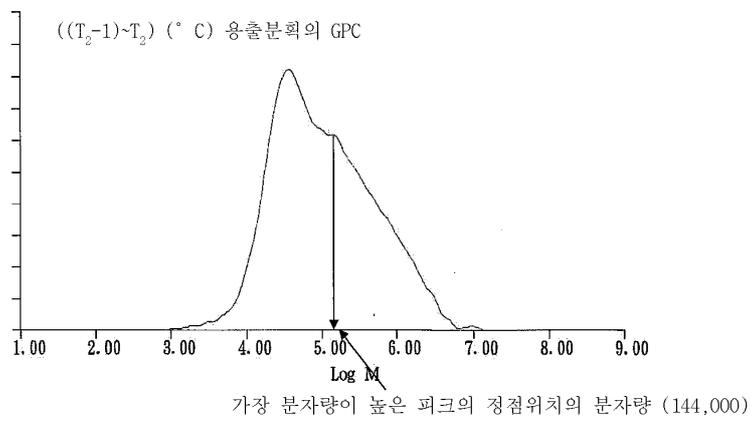
도면15



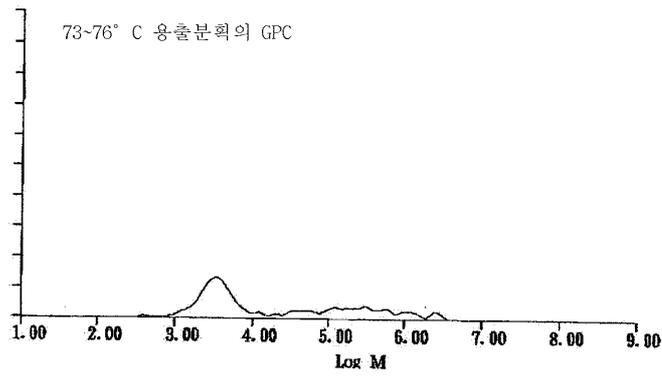
도면16



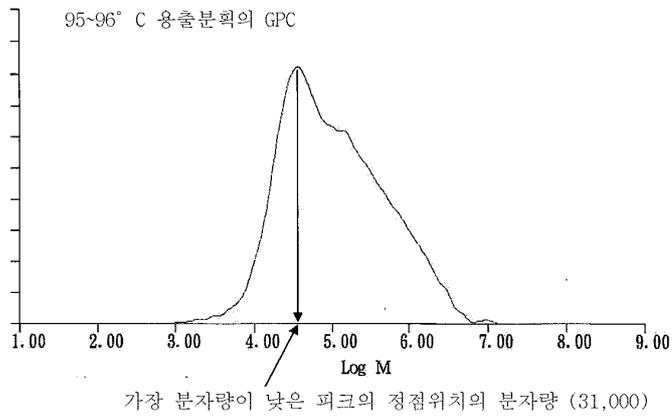
도면17



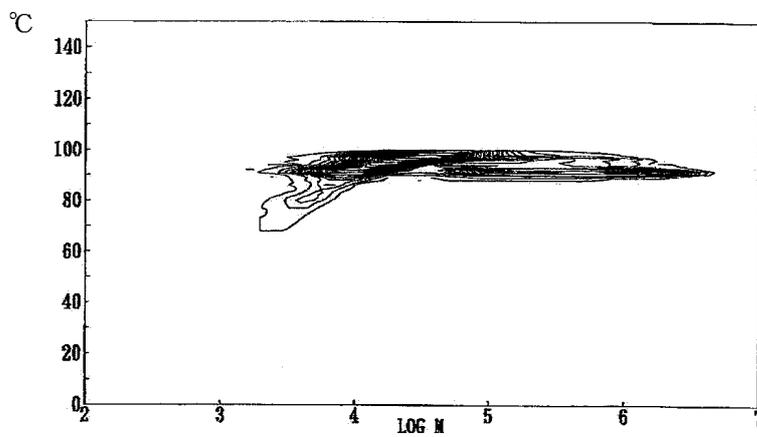
도면18



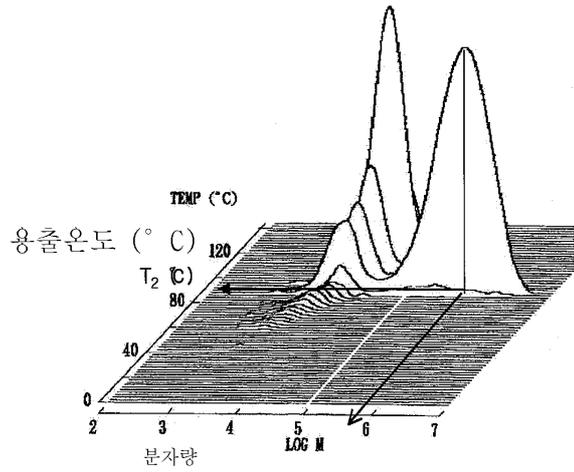
도면19



도면20

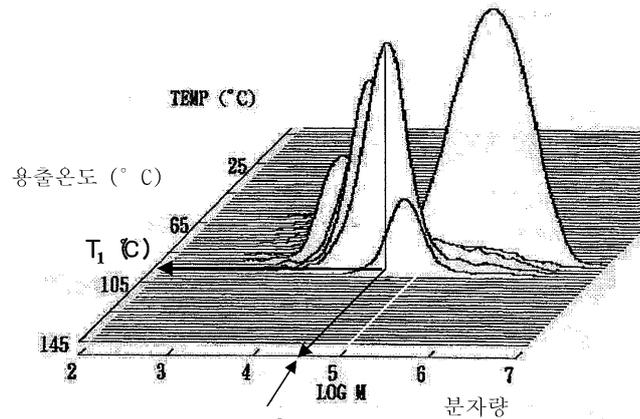


도면21



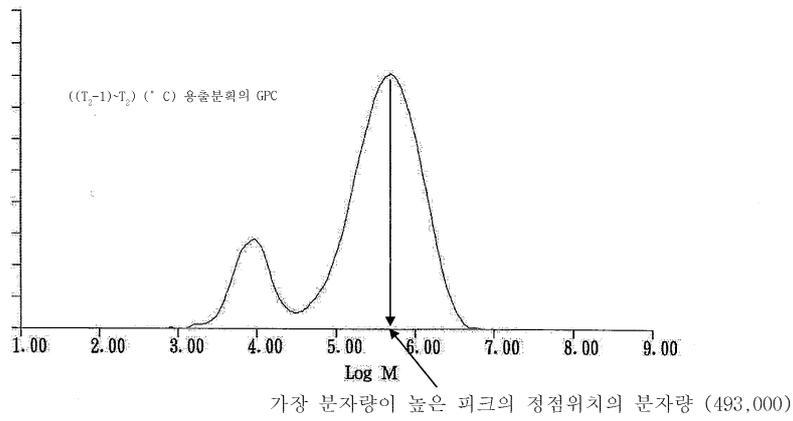
피크의 정점위치의 분자량  $\geq 100,000$

도면22

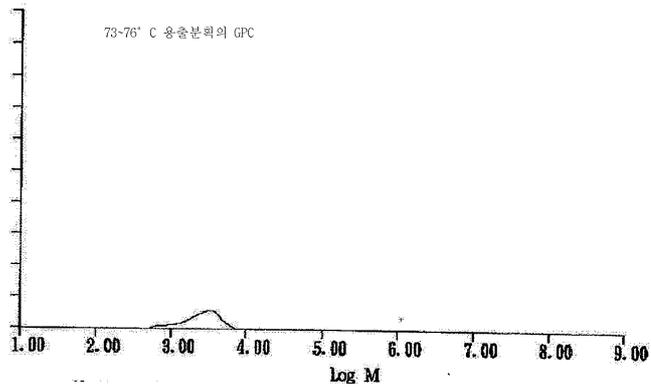


피크의 정점위치의 분자량  $< 100,000$

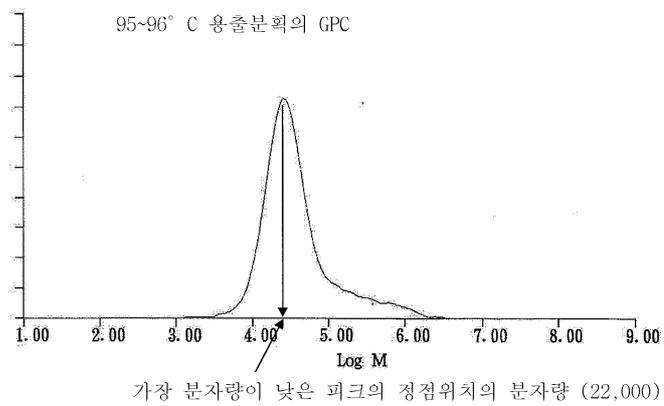
도면23



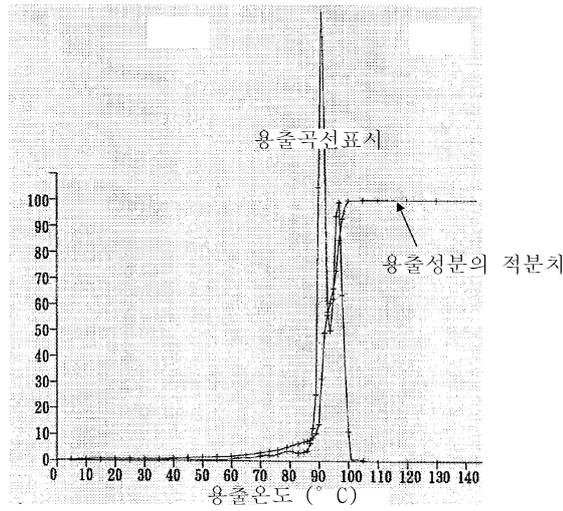
도면24



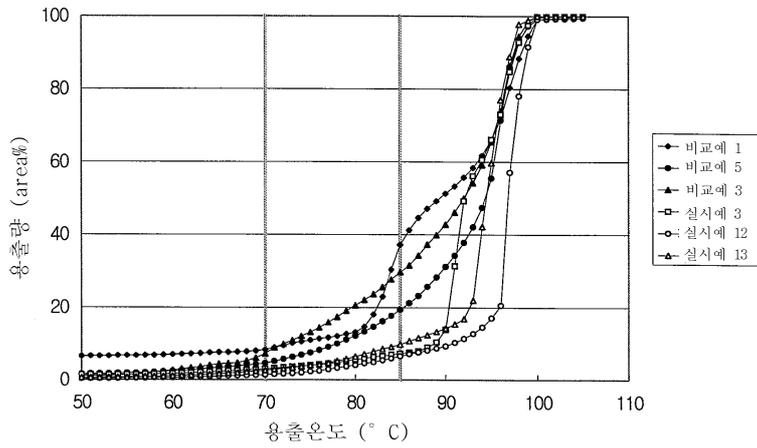
도면25



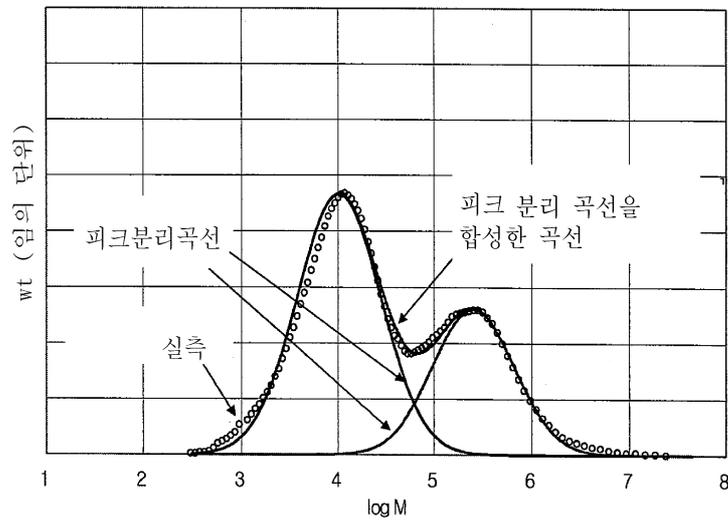
도면26



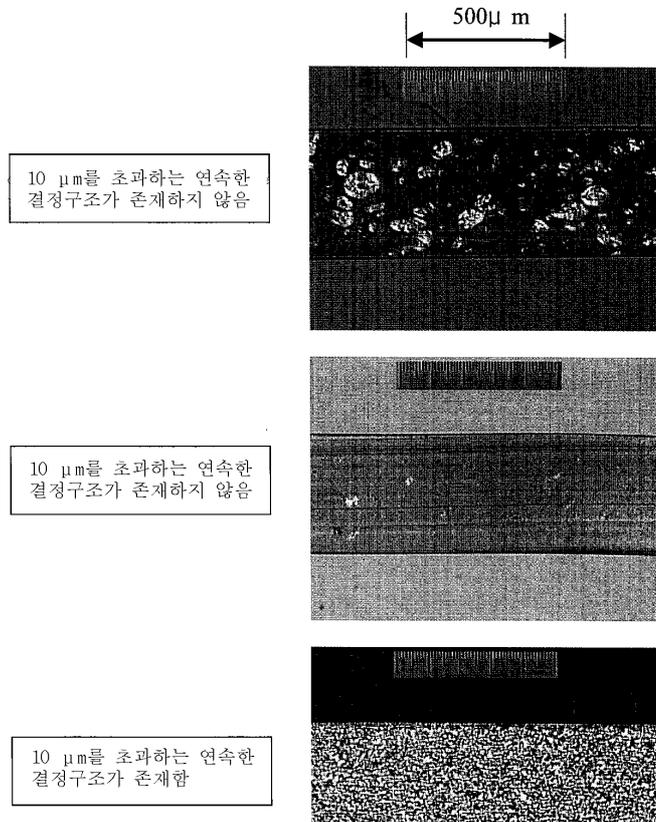
도면27



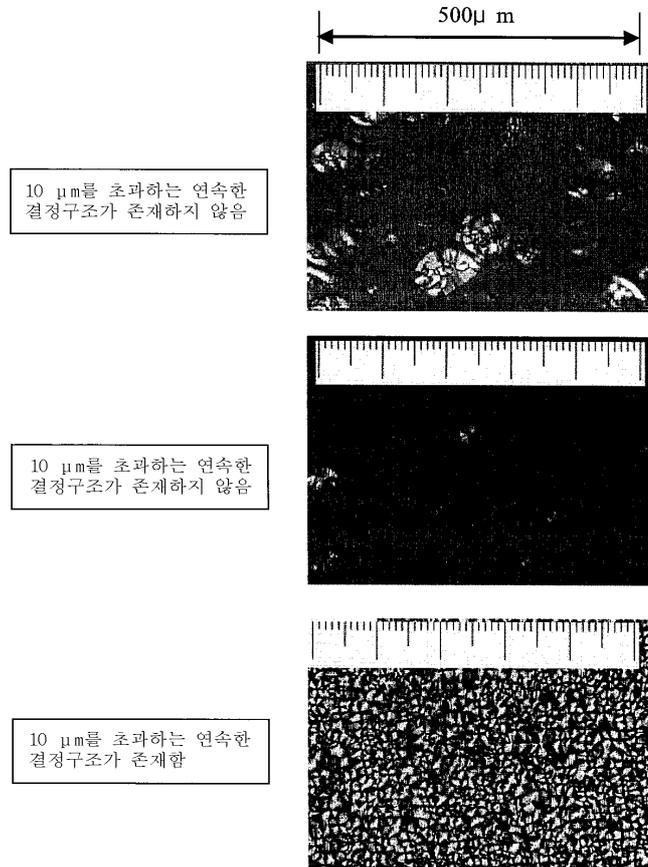
도면28



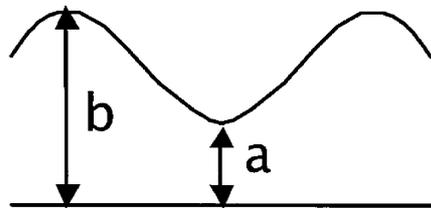
도면29



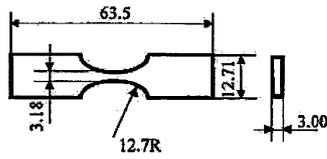
도면30



도면31



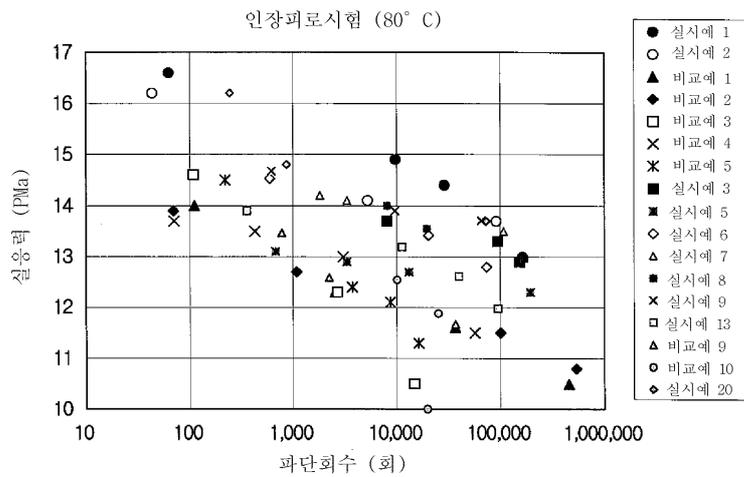
도면32



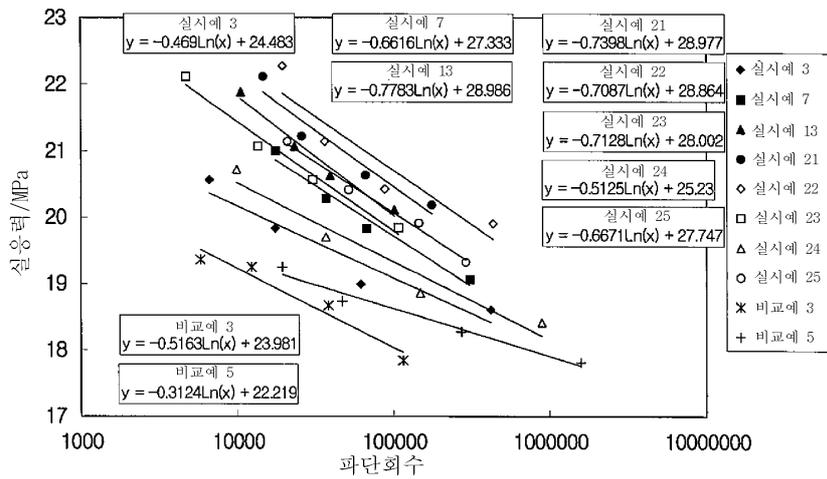
단위: mm

ASTM-D1822 Type S 인장-충격시험편의 치수

도면33



도면34



도면35

