(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0085155
(43) 공개일자 2009년08월06일

(51) Int. Cl.
C08L 23/06 (2006.01) *C08L 23/08* (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7013715
(22) 출원일자 2007년11월21일
심사청구일자 2009년06월30일
(85) 번역문제출일자 2009년06월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/010093
(87) 국제공개번호 WO 2008/064810
국제공개일자 2008년06월05일
(30) 우선권주장
06024951.3 2006년12월01일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 테크놀로지 오와이.
핀랜드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330
(72) 발명자
팜로프, 매그너스
스웨덴, 에스-426 71 바스트라 프로런다, 23, 마르드가탄
요한슨, 슬로베이지
스웨덴, 에스-444 47 스테넝선드, 해그린지바겐 1
바테리, 마크쿠
핀란드, 핀-06100 포르보, 타파니 로프빈긴카투 2-4 비 9
(74) 대리인
특허법인이지

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 향상된 내고열성을 가지는 파이프

(57) 요 약

본 발명은 하기 분획 (A) 및 분획 (B)를 포함하는 폴리에틸렌 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로 이루어진 파이프에 관한 것으로,

c. 에틸렌 공중합체의 분획 (A), 및

d. 에틸렌 단일- 또는 공중합체의 분획 (B)

여기서, 상기 분획 (A)는 상기 분획 (B) 보다 낮은 분자량을 가지고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 적어도 분획 (A) 및 (B)의 중합반응 내 단일 활성점 촉매(SSC)를 사용하는 중합과정에 의해 제조되며,

상기 베이스 수지는

(i) 940kg/m^3 이하의 밀도,

및

(ii) 190℃/5kg에서 적어도 0.20g/10분의 MFR_5를 가지고,

상기 폴리에틸렌 조성물은 95 ℃ 및 4.3 MPa에서 ISO 1167에 따라 측정될 때 적어도 250시간의 고장시간을 갖는다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 분획 (A) 및 분획 (B)를 포함하는 폴리에틸렌 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로 이루어진 파이프:

c. 에틸렌 공중합체의 분획 (A), 및

d. 에틸렌 단일- 또는 공중합체의 분획 (B)

여기서, 상기 분획 (A)는 상기 분획 (B) 보다 낮은 분자량을 가지고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 적어도 분획 (A) 및 (B)의 중합반응 내 단일 활성점 촉매(SSC)를 사용하는 중합과정에 의해 제조되며,

상기 베이스 수지는

(i) 940kg/m^3 이하의 밀도,

및

(ii) 190℃/5kg에서 적어도 0.20g/10분의 MFR_5를 가지고,

상기 폴리에틸렌 조성물은 95 ℃ 및 4.3 MPa에서 ISO 1167에 따라 측정될 때 적어도 250시간의 고장시간을 갖는다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 에틸렌 공중합체 (A)는 945 kg/m^3 미만의 밀도를 가지는 것인 파이프.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 분획 (A)는 에틸렌 및 C_4 내지 C_{20} 알파-올레핀 공단량체의 공중합체인 것인 파이프.

청구항 4

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분획 (A)는 10 내지 300 g/10분의 유동속도(melt flow rate) MFR_2를 가지는 것인 파이프.

청구항 5

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 베이스 수지의 분획 (A) 및 분획 (B)의 중량비는 60:40 내지 40:60인 것인 파이프.

청구항 6

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 에틸렌 공중합체 (A) 및 에틸렌 단일- 또는 공중합체 (B)는 동일한 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 중합되는 것인 파이프.

청구항 7

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 베이스 수지의 분자량 분포(MWD)는 5 내지 25인 것인 파이프.

청구항 8

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 베이스 수지의 $SHI_{(2.7/210)}$은 20 미만인 것인 파이프.

청구항 9

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 $SHI_{(5/300)}$는 35 미만인 것인 파이프.

청구항 10

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

0.05 kPa의 전단 속도(Shear rate, $eta_{0.05}$)에서 상기 폴리에틸렌 베이스 수지의 점도는 적어도 15,000kPa인 것인 파이프.

청구항 11

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 조성물은 ISO179에 따라 측정될 때 적어도 0 ℃에서 8 kJ/m^2의 샤르피 충격 강도를 가지는 것인 파이프.

청구항 12

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 조성물은 ISO 13477에 따라 측정될 때 +2℃ 또는 그 이하의 RCP-S4 값을 가지는 것인 파이프.

청구항 13

전술한 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 조성물은 ISO 527에 따른 400 내지 900 MPa의 탄성 모듈러스를 가지는 것인 파이프.

청구항 14

하기 분획 (A) 및 분획 (B)를 포함하는 폴리에틸렌 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로 이루어진 파이프의 제조방법:

a. 에틸렌 공중합체의 분획 (A), 및

b. 에틸렌 단일- 또는 공중합체의 분획 (B)

여기서, 상기 분획 (A)는 상기 분획 (B) 보다 낮은 분자량을 가지고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나의 중합반응에서 단일 활성점 촉매(SSC)를 사용하는 중합과정에 의해 제조되며,

상기 베이스 수지는

(i) 940kg/m^3 이하의 밀도,

및

(ii) 190℃/5kg에서 적어도 0.20g/10분의 MFR_5를 가지고,

상기 폴리에틸렌 조성물은, 95℃ 및 4.3MPa에서 ISO 1167에 따라 측정될 때 적어도 250시간의 고장시간을 갖는다.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 분획 (A) 및 분획 (B)는 동일한 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 중합되는 것인 파이프의 제조방법.

청구항 16

하기 분획 (A) 및 분획 (B)를 포함하는 폴리에틸렌 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물의 용도:

a. 에틸렌 공중합체의 분획 (A), 및

b. 에틸렌 단일- 또는 공중합체의 분획 (B)

를 포함하며, 상기 분획 (A)는 상기 분획 (B) 보다 낮은 분자량을 가지고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 적어도 분획 (A) 및 (B)의 중합반응 내 단일 활성점 촉매(SSC)를 사용하는 중합과정에 의해 제조되며,

상기 베이스 수지는

(i) 940kg/m^3 이하의 밀도,

및

(ii) 190℃/5kg에서 적어도 0.20g/10분의 MFR_5를 가지고,

상기 폴리에틸렌 조성물은, 95℃ 및 4.3MPa에서 ISO 1167에 따라 측정될 때 적어도 250시간의 고장시간을 갖는다.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은, 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 중합 과정에 의해 제조된 폴리에틸렌 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로 이루어진, 향상된 고내열성을 가지는 파이프 및 상기 파이프의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 파이프, 특히, 압력 파이프는 식수, 오수, 다른 산업 용도, 가스 등의 이송과 같은 다양한 분야에 사용된다.

<3> 중합체 강도에 기초하여, 압력 시스템용 폴리에틸렌 파이프는 PE63, PE80 또는 PE100과 같은 등급으로 분류될 수 있다. 번호가 높을수록 고압 하에서의 수명이 더 길어짐을 의미한다.

<4> 그러나, 폴리에틸렌은 고온에서 제한된 내압성(pressure resistance)을 가진다. 고온에서의 우수한 내압성과 파이프 물질의 고유연성의 조합은 특히 어렵다.

<5> 고온에서 파이프의 내압성을 향상시키는 고전적인 방법은 물질을 가교하는 것이다. 그러나, 가교된 수지의 조악한 순도는 식수 및/또는 음식과 접촉되는 파이프의 용도에 문제가 될 수 있다. 게다가, 가교된 물질의 재활용은 어렵다. 그러므로, 고온에서의 내압성과 같은 기술적 성능이 상당히 향상될 수 있다면, 열가소성 해결책이 바람직할 수 있다. 그러한 물질을 디자인하기 위한 많은 시도가 있었다.

<6> 현재, 최고의 폴리에틸렌 압력 파이프는 지글러-나타 촉매 하에서 다단계 공정에 의해 제조된다. 고내압성을 달성하기 위해, 그러한 폴리에틸렌 수지의 밀도는 높다. 그러나, 고밀도는 높은 경직도를 부여하게 된다. 높은 경직도는 예를 들어, 파이프를 설치할 때 약점으로 작용하게 된다.

<7> 메탈로센(metallocene) 또는 "단일 활성점" 촉매로 제조된 폴리올레핀 수지의 집중적인 연구가 있었으나, 아직까지 시장에 그러한 수지가 도입된 도입율은 낮다. 소개된 단일 활성점 수지의 주분야는, WO 03/066699에 개시된 것과 같이 필름 또는 사출 코팅이다. 상기 개시된 필름은 우수한 기계적 특성 및 뛰어난 밀폐성(sealability)을 가진다.

<8> 그러나, 단일 활성점 촉매의 촉매활성은 보통이며 가장 높은 활성은 중간 내지 낮은 밀도 범위에서 달성된다고 알려져 있다.

<9> 게다가, WO 02/34829에서 설명된, 당업계의 단일 활성점 촉매에 의해 제조된 압력 파이프 수지는 전통적으로 940 kg/m^3 보다 큰 밀도를 가진다. 그 결과 파이프의 유연성을 더 낮아지게 된다.

<10> 더욱이, 압력 파이프의 제조를 위해, 사용된 폴리에틸렌 조성물은, 사출 성형 과정 동안 조성물의 우수한 가공

성을 보장하기 위해, 적당한 유동속도(Melt flow rate) 및 분자량 분포를 가질 필요성이 있다.

발명의 상세한 설명

<11> 그러므로, 본 발명의 목적은 고온에서 파이프의 유연성을 향상하면서 동시에 향상된 내압성을 가지는 파이프를 제공하는 것이다.

<12> 그러한 파이프는, 단일 활성점 촉매를 이용하여 제조되고, 940 kg/m^3 이하의 밀도 및 적어도 0.2 g/10분의 MFR_5를 가지는 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물의 이용에 의해 제조될 수 있음이 놀랍게도 발견되었다.

<13> 그러므로, 본 발명은 폴리에틸렌 베이스 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로 이루어진 파이프를 제공하고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는,

<14> a. 분획 (A)로서 에틸렌 공중합체, 및

<15> b. 분획 (B)로서 에틸렌 단일- 또는 공중합체,

<16> 를 포함하며, 분획 (A)는 분획 (B)보다 낮은 분자량을 가지고, 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 분획 (A) 및 (B)의 적어도 하나의 중합 과정에 단일 활성점 촉매(SSC)가 사용되는 중합 과정에서 얻어지고, 상기 베이스 수지는,

<17> i) 940kg/m^3 이하의 밀도

<18> 및

<19> ii) 190℃/5.00kg에서, 적어도 0.20g/10분의 MFR_5, 를 가지고,

<20> 상기 폴리에틸렌 조성물은, 95℃ 및 4.3MPa에서 ISO 1167에 의해 측정될 때 적어도 250시간의 고장시간(a time to failure)을 가진다.

<21> 하기에서 설명하는 바와 같이, 본 발명은 여전히 고온에서의 고내압성의 요구를 만족하면서 보다 유연한 파이프를 제조하는 것이 가능하다.

<22> 그러므로, 본 발명에 따른 파이프의 증가된 유연성은, 예를 들어, 파이프의 구부림을 용이하게 하며, 그로 인해 파이프를 롤에 감기가 용이하다. 이러한 점은 파이프의 설치가 간단해지는 이점을 제공한다.

<23> "베이스 수지(base resin)"라는 용어는, 본 발명에 따른 파이프의 폴리에틸렌 조성물 내 중합체 구성의 전체를 의미한다. 일반적으로 베이스 수지는 전체 조성물의 적어도 90 중량%를 구성한다. 바람직하게는, 상기 베이스 수지는 (A) 및 (B)분획으로 이루어져 있으며, 선택적으로 예비중합체(Prepolymer) 분획을, 전체 베이스 수지의 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 5 중량% 이하 포함한다.

<24> ISO 1183에 따라 측정된 상기 베이스 수지의 밀도는 중간 정도, 즉 940 kg/m^3 미만, 바람직하게는 939 kg/m^3 미만, 더 바람직하게는 910 내지 940 kg/m^3 미만, 더욱더 바람직하게는 915 내지 940 kg/m^3 미만, 그리고 더욱더 바람직하게는 920 내지 939 kg/m^3 미만이다.

<25> 기존의 수지와 비교할 때 상기 베이스 수지는 5 내지 10 kg/m^3 정도 더 낮은 밀도를 가짐에도 불구하고, 본 발명의 파이프는 고내열성의 요구조건을 만족시킨다.

<26> MFR(melt flow rate; 유동속도) 및 FRR(flow rate ratio; 유동비율)은 중합체의 유동성과 그에 따른 가공성의 지표이기 때문에, 유동속도(MFR) 및 유동비율(FRR)은 폴리에틸렌 베이스 수지의 중요한 특성이다. 유동속도가 높을수록 중합체의 점도는 낮아짐을 나타낸다.

<27> 본 발명에 있어서 상기 폴리에틸렌 베이스 수지는 적어도 0.20 g/10분, 바람직하게는 적어도 0.5 g/10분 그리고 가장 바람직하게는 적어도 1.3 g/10분의 MFR_5를 가져야 한다. 폴리에틸렌 베이스 수지의 MFR_5는 일반적으로 7.0 g/10분 미만, 더 바람직하게는 3.5 g/10분 이하, 또는 가장 바람직하게는 1.5 g/10분 이하이다.

<28> 게다가, 폴리에틸렌 베이스 수지는 0.06 내지 10 g/10분, 더 바람직하게는 0.1 내지 5.0 g/10분, 더욱 더 바람직하게는 0.1 내지 1.0 g/10분, 그리고 가장 바람직하게는 0.1 내지 0.5 g/10분의 MFR_2를 가진다.

<29> 또한, 파이프의 응용에 있어서 폴리에틸렌 조성물의 우수한 가공성은 중요하다. 고분자량은 고온에서의 우수한 내압성 및 낮은 크립(creep)발생의 요구를 만족시키기 위하여 필요하나, 이러한 고분자량 수지는 가공이 더욱 어렵다. 향상된 가공성은 베이스 수지의 멀티모달(multimodal) 디자인에 의해 달성된다. 이것은 용이한 가공성을 제공하는 적어도 하나의 저분자량 분획(A) 및 기계적 강도를 기여하는 고분자량의 하나의 분획 (B)는 본 발명의 파이프에 이용된 조성물에 존재함을 의미한다.

<30> 일반적으로, 다른 중합 조건 아래 제조되어 각각의 분획이 서로 다른 분자량(평균 분자량)을 가지는, 적어도 이종의 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 조성물을 "멀티모달"이라 한다. 접두어 "멀티"는 조성물을 이루고 있는 상이한 중합체 분획의 수와 관계가 있다. 그러므로, 예를 들어, 두 가지 분획만으로 이루어진 조성물은 "바이모달"이 된다.

<31> 분자량 함수에 따른 중합체 중량 분획의 그래프의 형태와 같은, 이러한 멀티모달 폴리에틸렌의 분자량 분포 커브의 형태는 둘 또는 그 이상의 최고점(Maxima)을 보여주거나, 적어도 개별적인 분획의 커브에 비해 구분될 만큼 넓어질(Broaden) 것이다.

<32> 예를 들어, 만약 일렬로 결합된 반응기를 사용하고 각 반응기에 상이한 조건을 사용한, 순차적인 다단계 공정으로 중합체가 제조된다면, 상이한 반응기에서 제조된 중합체 분획은 각각 고유의 분자량 분포 및 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 이러한, 중합체의 분자량 분포 커브를 기록하면, 이러한 분획으로부터의 개별적인 커브는, 총 결과적인 중합체 생산물의 분자량 분포 커브에 포개지게 되어, 일반적으로 둘 또는 그 이상의 최고점을 발생시키게 된다.

<33> 본 발명의 폴리에틸렌 베이스 수지는, 멀티모달-, 또는 더 바람직하게는 전술한 (A) 및 (B) 분획을 포함하는, 바이모달 폴리에틸렌 베이스 수지이고, 여기서, 상기 분획 (A)는 분획 (B)보다 낮은 분자량을 가진다.

<34> 상기 베이스 수지가 분획 (A) 및 (B)로 이루어진 바람직한 일 실시예에 있어서, 선택적으로 상기 정의된 양의 예비중합체가 존재할 수 있다.

<35> 여기서 사용되는 분자량이라는 용어는 중량 평균 분자량 M_w를 의미한다.

<36> 본 발명의 폴리에틸렌 베이스 수지는 바람직하게 5 내지 25, 더 바람직하게는 5 내지 20, 가장 바람직하게는 5 내지 15 의 분자량 분포(MWD)를 가진다.

<37> 에틸렌 공중합체 (A)는 945 kg/m^3 미만, 더 바람직하게는 940 kg/m^3 미만의 밀도를 가지는 것이 바람직하다. 에틸렌 공중합체 (A)의 바람직한 밀도 범위는 920 내지 940 kg/m^3 미만, 더 바람직하게는 925 내지 940 kg/m^3 미만 이다.

<38> 게다가, 본 발명에 있어서, 분획 (A)는 에틸렌 공중합체이고, 분획 (B)는 에틸렌 단일- 또는 공중합체일 수 있다. 그러나, 분획 (B)가 에틸렌 공중합체인 것이 바람직하다.

<39> 두 분획의 사용된 공단량체는 동일 또는 상이할 수 있다.

<40> 공단량체로서, C_4 내지 C_{20} 탄소원자의 다양한 알파-올레핀이 사용될 수 있으나, 상기 공단량체는 바람직하게 1-부텐(1-butene), 1-펜텐(1-pentene), 4-메틸-1-펜텐(4-methyl-1-pentene), 1-헥센(1-hexene), 1-헵텐(1-heptene), 1-옥텐(1-octene), 1-데켄(1-decene) 및 1-에이코센(1-eicosene)으로 이루어진 군에서 선택된 C_4-C_{20} 알켄(alkene)이다. 특히 바람직한 실시예에서, 상기 공단량체는 1-부텐 및/또는 1-헥센이다.

<41> 본 발명의 폴리에틸렌 베이스 수지는, 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나는 에틸렌 및 2종의 상이한 공단량체 단위로 이루어진 것을 의미하는 터폴리머(terpolymer)를 포함할 수 있다.

<42> 바람직하게는, 분획 (B)는 에틸렌 공중합체이고, 사용된 공단량체는, 4개, 더 바람직하게는 6개 또는 그 이상의 탄소원자를 가지는 알파-올레핀이고, 더 바람직하게는 1-헥센 또는 1-옥텐이다.

<43> 분획 (A)에 사용된 공단량체의 양은 바람직하게는 0.1 내지 3.0 mol%, 더 바람직하게는 0.2 내지 2.0 mol%, 더욱 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mol%이다.

<44> 분획 (B)에 사용된 공단량체의 양은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 mol%, 더 바람직하게는 0.1 내지 1.5 mol%, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 1.0 mol%이다.

<45> 더욱이, 분획 (A)의 유동속도 MFR_2(190℃/2.16kg)는 10 내지 300g/10분, 더 바람직하게는 10 내지 200 g/10분 및 가장 바람직하게는 50 내지 140 g/10분이다.

<46> 본 발명의 폴리에틸렌 베이스 수지와 같은, 멀티모달 특히, 바이모달의 올레핀 중합체를 제조하기 위하여, 전체가 본 명세서에 참고적으로 병합된 EP517868에 개시된 것과 같이 일렬로 연결된 둘 또는 그 이상의 반응기 또는 존(zone)이 사용될 수 있음은 이미 알려져 있다.

<47> 본 발명에 따르면, 주 중합단계는 슬러리 중합화/가스-상 중합화의 조합으로 수행된다. 슬러리 중합화는 바람직하게는 루프 반응기(loop reactor)로 불리는 반응기 내에서 수행된다.

<48> 선택적으로 및 이점으로, 주 중합단계는 예비-중합을 수행하는 것이고 여기서, 전술한 양의, 가장 바람직하게는 중합체의 총 양의 중량 대비 1 내지 5%인 예비중합체가 생성된다. 예비중합체는 에틸렌 단일- 또는 공중합체일 수 있다.

<49> 예비-중합을 실시하는 경우, 모든 촉매는 바람직하게 첫 번째 예비 중합화 반응기에 충진되고 예비 중합화 반응은 슬러리 중합으로서 수행된다. 이러한 중합은 이후 반응기에서 생산되는 입자가 덜 미세하도록 유도하며, 최종 단계에서 균질의 반응물을 생산하도록 유도한다. 일반적으로, 이러한 기술은 촉매의 첨가에 의한 중합화를 통해, 본 발명에서는 단일 활성점 촉매의 첨가를 통해, 멀티모달 중합체 혼합물을 제공한다.

<50> 본 발명의 실시예에서 사용된 단일 활성점 촉매는 EP1 462 464, 실시예 5, 촉매 3에 개시되어 있다.

<51> 본 발명의 중합체 조성물의 베이스 수지를 제조하기 위한 본 발명의 제조방법에있어서, 분획 (A) 또는 (B) 중 적어도 하나는 단일 활성점 촉매의 존재 하의 중합화 반응으로 제조된다. 예를 들어, 분획 (A), 또는 그 대신에 (B)는 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 제조될 수 있고, 분획 (B), 또는 그 대신에 (A)는 지글러-나타(Zieglaer-Natta) 촉매의 존재 하에서 제조될 수 있다.

<52> 그러나, 분획 (A) 및 (B) 모두 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 제조되는 것이 바람직하다.

<53> 더욱이, 분획 (A) 및 분획 (B)는 동일한 단일 활성점 촉매의 존재 하에서 중합화되는 것이 바람직하다.

<54> 본 발명의 폴리에틸렌 베이스 수지의 제조에 있어서, 분획 (A)는, 수소, 단량체 및 공단량체의 농도, 온도, 압력 및 기타 사항과 관련된 특정한 조건 하에 루프 반응기에서 제조되는 것이 바람직하다.

<55> 게다가, 분획 (B)는 가스-상 반응기에서 제조되는 것이 바람직하다.

<56> 더욱이, 바람직하게는, 촉매를 포함하는 중합 분획 (A)가 반응기, 바람직하게는 가스-상 반응기로 이송된 이후, 상기 반응기에서 분획 (B)는 다른 조건으로 제조된다.

<57> 최종 결과 생성물은 두 주 반응기로부터의 중합체의 친화적인 혼합물로 이루어지고, 이들 중합체의 상이한 분자량 분포 커브는 합쳐져서 넓은 최고점 또는 두 개의 최고점을 가지는 분자량 분포 커브를 형성한다. 즉, 최종 생성물은 바이모달 중합체 혼합물이다.

<58> 반응 조건과 관련하여 얻어지는 유연성에 기인하여, 중합반응이 예비 중합 반응기/루프 반응기/가스-상 반응기에서 수행되는 것이 가장 바람직하다. 바람직하게는, 바람직한 세 단계 방법의 중합 조건은 분획 (A)가 첫 번째 단계, 바람직하게는 두 번째 반응기에서 제조되고, 반면에 분획 (B)는 다른 단계, 바람직하게는 세 번째 반응기에서 제조되는 것으로 선택된다. 그러나, 이러한 단계의 순서는 역순일 수 있다.

<59> 본 발명에서, 예비 중합반응은 40 내지 70 ℃, 더 바람직하게는 50 내지 65 ℃의 온도 및 바람직하게는 50 내지 70 bar, 더 바람직하게는 55 내지 65 bar의 압력에서 수행된다.

<60> 두 번째 반응기에서, 중합 온도는 바람직하게는 60 내지 100 ℃, 더 바람직하게는 70 내지 90 ℃이고 압력은 바람직하게는 40 내지 70 bar, 더 바람직하게는 50 내지 60 bar이다.

<61> 세 번째 반응기에서, 중합 온도는 바람직하게는 60 내지 105 ℃, 더 바람직하게는 70 내지 90 ℃이고 압력은 바람직하게는 10 내지 40 bar, 더 바람직하게는 15 내지 20 bar이다.

<62> 두 번째 및 세 번째 반응기에서 제조되는 분획 (A) 및 (B)의 중량비는 바람직하게 60:40 내지 40:60, 더 바람직하게는 55:45 내지 45:55이다.

<63> 본 발명의 파이프를 구성하는 폴리에틸렌 조성물은 가공 조제(process aids), 항산화제(antioxidants), 안료(pigments), UV-안정제(UV-stabilizers) 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 일반적으로, 이러한 첨가제의

양은, 총 조성물을 기준으로 10 중량% 또는 그 이하이다.

<64> 본 발명의 파이프는 기존의 방법, 바람직하게는 압출기에 의한 폴리올레핀 조성물의 압출성형 방법에 의해서 제조될 수 있다. 이러한 방법은 당업자에게 자명하다.

<65> 본 발명의 파이프는 높은 유연성뿐만 아니라 우수한 내스트레스성을 보여준다.

<66> 전단 묽어짐 지수(Shear thinning index, SHI)는 상이한 전단 응력(Shear stress)에서 폴리에틸렌 베이스 수지의 점도의 비율이고, 분자량 분포의 넓이의 측정으로 사용될 수 있다. 본 발명에서, 폴리에틸렌 베이스 수지의 SHI의 측정을 위해 5 kPa 및 300 kPa 뿐만 아니라 2.7 kPa 및 210 kPa에서의 전단 응력이 사용되었다. 정의 및 측정 조건은 WO00/22040의 8 페이지, 29 행에서 11 페이지, 25 행에 자세히 기재되어 있다.

<67> 폴리에틸렌 베이스 수지는 바람직하게 20 미만, 더 바람직하게는 15 미만 및 가장 바람직하게는 10 미만의 $SHI_{(2.7/210)}$을 가진다.

<68> 또한, $SHI_{(5/300)}$은 35 미만, 더 바람직하게는 30 미만 및 가장 바람직하게는 25 미만인 것이 바람직하다. $SHI_{(5/300)}$의 바람직한 범위는 5 내지 35 미만이다.

<69> 또한, 폴리에틸렌 베이스 수지의 0.05kPa($eta_{0.05}$)의 전단 응력에서의 점도는 바람직하게 적어도 15,000 Pa s, 더 바람직하게는 적어도 18,000 Pa s, 및 가장 바람직하게는 적어도 20,000 Pa s이다.

<70> 더욱이, 폴리에틸렌 베이스 수지의 0.05 kPa($eta_{0.05}$)의 전단 응력에서의 점도는 바람직하게는 80,000 Pa s 미만이다.

<71> 저온에서의 샤르피 충격 테스트(Charpy impact test)는 충격 강도(impact toughness)를 평가하고 그 결과, 급속 균열 성장(Rapid crack propagation, RCP)에 대한 응력을 측정하는 방법을 제공한다.

<72> 본 발명의 바람직한 실시예에서, 파이프의 폴리에틸렌 조성물은 ISO 179에 따라 측정될 때, 0 ℃에서 적어도 8 kJ/m^2, 가장 바람직하게는 적어도 10 kJ/m^2의 샤르피 충격 강도를 가진다.

<73> 본 발명에 따른 폴리에틸렌 조성물의 급속 균열 성장 내성(rapid crack propagation resistance)은 임페리얼 대학(Imperial College, London)에서 개발되고 ISO 13477:1977(E)에 개시되어 있는, S4(Small Scale Steady State)라 불리는 방법에 의해 측정된다. 본 발명의 파이프는 바람직하게는 +2 ℃ 또는 그 이하, 더 바람직하게는 +1 ℃ 또는 그 이하의 RCP-S4 값인 임계적 온도에 도달하였다.

<74> 저속 균열 성장 내성(Slow crack propagation resistance)은 고장 전 노치 파이프가 특정 온도에서 특정 압력을 견디는 시간에 의하여 ISO 13479:1997에 따라 측정된다.

<75> 추가적으로, ISO 1167에 따라 95 ℃ 및 4.3 MPa에서 폴리에틸렌 조성물의 고장시간(time to failure)은 적어도 250 시간, 더 바람직하게는 적어도 300 시간, 가장 바람직하게는 적어도 350 시간이다.

<76> ISO 178에 따라 측정될 때 폴리에틸렌 조성물의 휨 모듈러스(flexural modulus)는 바람직하게는 700 MPa 미만, 더 바람직하게는 650 MPa 미만, 및 가장 바람직하게는 600 MPa 미만이다. 폴리에틸렌 조성물의 휨 모듈러스는 300 MPa 또는 그 이상, 더 바람직하게는 400 MPa 또는 그 이상인 것이 바람직하다.

<77> 본 발명의 파이프의 탄성 모듈러스는 ISO527에 따라 측정된다. 본 발명에 따른 중합체 조성물은 바람직하게는 400 내지 900 MPa, 더 바람직하게는 425 내지 850 MPa 및 가장 바람직하게는 450 내지 800 MPa의 탄성 모듈러스를 가진다.

<78> **방법 및 실시예**

<79> **유동속도(MFR)**

<80> MFR은 ISO 1133에 따라 측정되고 g/10분으로 표시된다. 폴리에틸렌 수지에 대해, 190℃의 온도가 적용된다. MFR은 상이한 하중, 예를 들어 2.16 kg(MFR_2;ISO 1133), 5 kg(MFR_5;ISO 1133) 또는 21.6 kg MFR_{21}(ISO 1133)에서 측정된다. 유동비율, FRR은 $MFR_{중량1}$ 및 $MFR_{중량2}$의 비율이다. 즉, $FRR_{21/5}$는 MFR_{21} 및 MFR_5의 비율을 의미한다.

<81> **분자량**

<82> 중량 평균 분자량 M_w 및 분자량 분포(MWD=M_w/M_n, 상기 M_n은 수 평균 분자량이고 M_w는 중량 평균 분자량임)는 ISO 1014-4:2003에 기초하여 측정된다. 워터 150CV 플러스 장치(Waters 150CV plus instrument)는 140 ℃에서 용매로서 Waters(디비닐벤젠, divinylbenzene) 및 트리클로로벤젠(trichlorobenzene, TCB)으로부터 칼럼(column) 3 x HT&E 스티라겔(styragel)을 사용되었다. 상기 칼럼은 좁은 MWD PS 표준으로 보편적인 조정방식을 사용하여 조정되었다(Mark Howings constant K:9.54*10-5 및 0.725 for PS, 및 K:3.92*10-4 및 a:0.725 for PE). 각각은 "모집단(population)"의 반대 끝에 의해 영향을 받기 때문에, M_w 및 M_n의 비율은 분포의 넓이의 측정값이다.

<83> **급속 균열 성장(S4)**

<84> 파이프의 급속 균열 성장(RCP) 내성은 ISO 13477(E)에 따라 측정된다. RCP-S4 방법에 따라 파이프는 테스트 되고, 이때 축 길이는 파이프 직경의 7배 이상이다. 파이프의 외부 직경은 약 110 mm 또는 그 이상이고 벽 두께는 약 10 mm 또는 그 이상이다. 본 발명과 관련하여 파이프의 RCP 특성을 측정할 때, 외부 직경 및 벽 두께는 각각 110 mm 및 10 mm인 것으로 선택되었다. 파이프의 외부가 주변 환경 압력(대기압)인 동안, 상기 파이프는 내부로 압력을 받고, 파이프의 내압은 0.5 MPa 양압으로 일정하게 유지된다. 파이프 및 이를 둘러싼 장비는 예정된 온도로 자동온도조절된다. 다수의 디스크는, 테스트 동안 감압을 방지하기 위하여, 파이프 내 샤프트 상에 설치된다. 축 방향의 균열을 빠르게 발생하기 위하여, 적합하게 설정된 형태의 나이프 투사물이 초기 영역(initiating zone)이라 불리는 파이프의 말단부를 향해 발사된다. 파이프의 불필요한 균열을 피하기 위하여, 초기 영역은 받침대(abutment)와 함께 제공된다. 균열의 발생이 수반된 물질 내에 일어나고 다수의 테스트가 다양한 온도에서 이루어질 수 있는 방법으로, 실험 장비는 조정된다. 4.5 직경의 총 길이를 가지는 측정 지역(measuring zone)의 축 방향 균열 길이는 각각 테스트 별로 측정되고, 테스트 온도에 따라 나타된다. 균열 길이가 4 직경을 초과하는 경우, 균열이 전파한다고 평가된다. 파이프가 주어진 온도에서 테스트를 통과하면, 상기 온도를 파이프가 더 이상 테스트를 통과할 수 없는 임계점($T_{critical}$)에 도달할 때까지 지속적으로 낮추어진다.

<85> **언노치(un-notched) 파이프의 압력 테스트**

<86> 언노치 32 mm 파이프의 압력 테스트는 4.3 MPa 및 95 ℃에서 ISO 1167 3에 따라 수행된다. 고장시간은 시간(hr)으로 측정된다.

<87> **노치(notched) 파이프의 압력 테스트**

<88> 노치 110 mm 파이프의 압력 테스트는 ISO 13479에 따라 수행된다.

<89> **샤르피(Charpy) 노치 충력 테스트**

<90> 충격강도는, ISO179-1 비장치(non-instrumented) 또는 ISO179-2 장치(instrumented)에 따라 샤르피 충격강도로써 측정된다.

<91> **휨 모듈러스(Flexural modulus)**

<92> 휨 모듈러스는 2 mm/분의 일정한 속력에서 ISO 178에 따라 측정된다.

<93> **E-모듈러스**

<94> 탄성 모듈러스는 1 mm/분의 일정한 속력에서 ISO 527-2(테스트 견본 1B)에 따라 측정된다.

<95> **유동학적 파라미터**

<96> 전담 묽어짐 지수 및 점도와 같은 유동학적 파라미터는, 유량계, 바람직하게는 AntonPaar로부터의 Physica MCR 300 유량계를 이용하여 측정된다. 정의 및 측정 조건은 WO 00/22040의 8페이지, 29 행 내지 11 페이지, 25 행에 자세히 기재되어 있다.

실 시 예

<97> *실시예 1*

<98> 50 dm^3 루프 반응기에 32 kg/h 프로판(propane) 및 8.3 g/h 수소가 첨가되었다. 작동 온도는 60 ℃ 이었고 작동 압력은 61 bar 이었다.

<99> 상기 슬러리는 상기 반응기로부터 추출되었으며, 500 dm^3 루프 반응기로 이송되었다. 상기 반응기는 85 ℃ 및

58 bar 압력에서 작동하였다. EP1462464, 실시예 5, 촉매 3에 기재되어 있는 것과 같이 제조된 단일 활성점 촉매는 29 g/분의 속도로 계속적으로 루프 반응기로 공급되었다. 부가적으로 에틸렌, 1-부텐, 프로판 희석액 및 수소가 계속적으로 상기 반응기에 공급되었으며, 그 결과 중합체 생성물 속도가 35 kg/h이고 중합체의 MFR_2가 110 g/10분이며, 중합체의 밀도가 939 kg/m^3이 되었다.

<100> 상기 슬러리는, 계속적으로 반응기로부터 추출되어 중합체에서 탄화수소가 제거된 깨끗한 상태로 되었다. 중합체는 그 후 중합반응이 계속되는 가스 상 반응기로 이송되었다. 상기 반응기는 80 ℃ 온도 및 20 bar 압력에서 작동되었다. 중합체 생성물 속도가 34kg/h이고, 중합체의 MFR_5가 1.4 g/10분이고, 중합체의 MFR_2가 0.45 g/10분이며, 밀도가 936kh/m^3인 조건을 얻기 위하여, 에틸렌, 수소 및 1-헥센이 상기 반응기로 공급되었다. 촉매의 생성은 2.4 kg/g 촉매이였다.

<101> 슬러리(반응기 2) 및 가스 상(반응기 3) 반응기 내 제조된 중합체 양의 비는 51:49 이었다.

<102> 상기 중합체는 1500 ppm 칼슘 스테아레이트(Calcium stearate) 및 3000 ppm B225와 배합되었다. 배합된 수지의 특성은 표 1에 주어진다. 표 1에는 베이스 수지의 제조를 위한 반응 조건 또한 보여준다.

<103> 배합된 물질은 외부 직경이 약 110 mm이고 두께가 약 10 mm 그리고 및 직경이 32 mm 이고 두께가 3 mm 인 파이프로 각각 압출성형 되었다. 파이프의 압력 테스트 결과는 표 1에 주어진다.

<104> *비교예 1*

<105> 파이프 수지는, 실시예 1에서 설명한 바와 같이 예비 중합 루프 반응기, 첫 번째 루프 반응기 및 그 후 가스 상 반응기의 세 단계 과정의 방법에 의해 제조되었다. 비율은 2:38:60이었다. 어떠한 공단량체도 예비중합 반응기에 사용되지 않았으나, 반면 1-부텐은 루프 및 가스-상 반응기 내에서 제조된 저분자량 및 고분자량 분획의 제조에 공단량체로 각각 사용되었으며, 표 1과 같이 총 최종 중합체에 대한 1-부텐 공단량체의 함량은 2.9 중량%이였다. EP688794에 개시되어 있는 지글러-나타 타입 촉매가 사용되었다. 수지의 특성은 표 1에 나타나 있다.

<106> 제조된 베이스 수지는 실시예 1과 같은 방법으로 배합되었고 배합된 물질은 이후 외부 직경이 약 110 mm이고 두께가 약 10 mm 및 직경이 32 mm이고 두께가 3 mm 인 파이프로 각각 압출성형 되었다. 파이프의 압력 테스트 결과는 표 1에 주어진다.

표 1

<107>

	단위	실시예 1	비교예 1
예비중합 반응기			
온도	℃	60	70
압력	bar	61	64.2
배분	중량%	0	2
루프 반응기			
온도	℃	85	85
압력	bar	58	64
C_2 농도	mol%	5.7	5.8
H_2/C_2 비율	mol/kmol	0.46	293
C_4/C_2 비율	mol/kmol	92	163
배분	중량%	51	38
MFR_2	g/10분	110	300
밀도	kg/m^3	939	964
공단량체		부텐-1	부텐-1
가스 상 반응기			
온도	℃	80	85
압력	bar	20	19.5
H_2/C_2 비율	mol/kmol	0	20

C_4/C_2 비율	mol/kmol	0	138
C_6/C_2 비율	mol/kmol	4	0
배분	중량%	49	60
공단량체		헥센-1	부텐-1
베이스 수지 밀도	kg/m^3	936	942.2
합성		JSW CIM90P EXTRUDER	JSWCIM460P
공급량	kg/hr	217	
SEI	kWh/t	277	235
융해점	℃	222	285
배합된 수지의 특성			
헥센-1 함량	중량%	1.3	0
부텐-1 함량	중량%	1.6	2.2
MFR_2	g/10분	0.45	
MFR_5	g/10분	1.4	0.45
MFR_{21}	g/10분		10
M_w	g/mol	157,000	240,000
M_n	g/mol	17,200	8,600
MWD		9.1	28
화합물 밀도	kg/m^3	937.2	942.5
$SHI_{(2.7/210)}$		8.6	21.8
$SHI_{(5/300)}$		15.2	36.5
$Eta_{0.05}$	Pa s	23450	82250
E-모듈러스	MPa	640	868
휨 모듈러스	MPa	596	730
0℃에서 충격강도	kJ/m^2	10	16
-20℃에서 충격강도	kJ/m^2	5.9	
언노치(Unnotched) 32㎜ 파이프의 압력 테스트			
95℃에서 4.3MPa	h	406	<21
$T_{critical}$ 에서 RCP-응력	℃	+1	