(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08F 110/02
C08F 10/02

(45) 공고일자 2003년07월18일
(11) 등록번호 10-0376397
(24) 등록일자 2003년03월05일

(21) 출원번호 10-1996-0023052
(22) 출원일자 1996년06월22일

(65) 공개번호 특1997-0000516
(43) 공개일자 1997년01월21일

(30) 우선권주장 156254/1995 1995년06월22일 일본(JP)

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 5방 2고

(72) 발명자
시노하라, 요시나오
일본국 도쿄도 지요다꾸 마루노우찌 2쵸메 5방 2고

미즈노, 야수히사
일본국 오카야마켄 쿠라시키시 우시오도리 3-10 미쓰비시 가 가꾸 가부시키가이샤 미주시마개발연구소내

다나카, 에이지
일본국 오카야마켄 쿠라시키시 우시오도리 3-10 미쓰비시 가 가꾸 가부시키가이샤 미주시마개발연구소내

가시와기, 야수히로
일본국 오카야마켄 쿠라시키시 우시오도리 3-10 미쓰비시 가 가꾸 가부시키가이샤 미주시마개발연구소내

수즈아키, 미키
일본국 오카야마켄 쿠라시키시 우시오도리 3-10 미쓰비시 가 가꾸 가부시키가이샤 미주시마개발연구소내

요코야마, 코시
일본국 도쿄도 미나토쿠 미타 3쵸메 13-16 아스트로가부시키 가이샤내

(74) 대리인
김윤배
이범일

심사관 : 김장강

(54) 폴리에틸렌 수지 파이프

요약

본 발명은 다음 (1) 내지 (4)의 물리적 특성을 가지는 선형 폴리에틸렌으로 만들어진 폴리에틸렌 수지 파이프이다.
(1) 용융 유동율이 0.02 내지 0.2 g/10 min.,
(2) 유동비가 50 이상,
(3) 밀도가 0.945 내지 0.960 g/㎤, 및
(4) 다음 식(I)으로 표시되는 이완 매개 변수 H가 2.00×10^{-8} dyn/㎠ 이하:

$$H = -E(10^3)\frac{LogE(10^3) - LogE(10^0)}{Log10^3 - Log10^0}$$

여기서, E(τ)는 시간 τ에서 이완 모듈러스를 나타낸 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리에틸렌 수지 파이프에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 강도, 내충격성 및 변형력에 대한 장기 내구성(주위 변형력 균열 저항성, 내압 크리이프 저항성) 이 우수한 폴리에틸렌 수지 파이프에 관한 것이다.
폴리에틸렌파이프는 무게가 가볍고, 취급하기 용이하며, 부식하지 않는다. 그리고, 강도가 높기 때문에 지하에 매립이 가능하고, 유연성이 강하기 때문에 지면의 유동에 잘 적응하게 된다. 이러한 장점으로 인하여 최근에 폴리에틸렌 파이프의 사용량이 급격히 증가하고 있다.
폴리에틸렌 파이프는 다음과 같은 물성을 가져야한다.
(1) 상기에 정의한 특징;
(2) 이들이 설치될 때와 설치된 후에 생기는 충격에 대해 충분히 견딜 수 있는 내충격성;
(3) 가스압 또는 수압에 대한 우수한 장기 내구성(특히, 주위 변형력 균열 저항성, 내압 크리이프 저항성).
통상의 폴리에틸렌 파이프들은 이미 상기 물성 (1)과 (2)을 가지고 있다. 장 기 내구성(3)과 관련해서, 통상의 파이프들은 원주 방향 변형력으로 표시되는 대략 8 MPa의 내압에 대해 정상 온도에서 약 50년이어야한다는 ISO 표준 규격을 만족할 수는 있다. 그러나, 통상의 폴리에틸렌 파이프는 큰 직경을 가져야 하거나 높은 내압을 견뎌야하는 가스나 물을 수송하는 메인 파이프와 같이 여러 조건 하에서 사용하기 위한 장기 내구성 등이 아직도 충분치 못하다. 이러한 이유 때문에 최근에 폴리에틸렌 파이프들은 작은 직경의 분기관으로만 사용되고 있다.
폴리에틸렌 파이프의 장기 내구성은 주위 변형력 균열 저항성에 의해서 결정해야 할 것으로 생각된다. 즉, 주위 변형력 균열 저항성은 오랜 시간에 걸쳐 파이프 상에 원주 방향에서의 인장변형력으로서 파이프에 내압이 인가되었을 때 일어나는 균열에 대한 저항성을 말한다. 따라서, 폴리에틸렌 파이프의 장기 내구성을 개선시키기 위해서는 주위 (인장)변형력 균열 저항성을 개선시킬 필요가 있다.
통상의 폴리에틸렌 재료로 된 파이프의 주위 변형력 균열 저항성은 이하에 기재하는 방법에 의해 평가한 바와 같이 기껏 20시간 정도로 알려져 왔다.
폴리에틸렌의 주위 변형적 균열 저항성을 개선시키기 위해서, 폴리에틸렌의 분자량을 증가시키거나 밀도를 감소시키는 것이 알려져 있다. 그러나, 분자량을 증가시킬 경우, 폴리에틸렌의 유동성이 낮아지게 되어 파이프-압출 특성과 사출성형과 같은 성형 특성이 악화된다. 밀도를 감소시킬 경우에는 폴리에틸렌의 강도가 바람직하지 못하게 떨어지게 된다.
본 발명의 목적은 종래의 이와 같은 단점을 해소하기 위한 것으로, 주위 변형력 균열 저항성이 개선되고, 따라서 강도와 내 충격성과 함께 장기 내구성이 개 선되고 양호한 성형성으로 생산성이 높게 제조될 수 있는 폴리에틸렌 수지 파이프를 제공하는데 있다.
이하본 발명을 상세히 설명한다.
상기한 바와 같은 목적은 특정한 물리적 특성을 가지는 특정한 성형 폴리에틸렌 수지를 사용함으로써 달성될 수 있다.
즉, 본 발명은 다음 (1) 내지 (4)의 물리적 특성을 가지는 선형 폴리에틸렌으로 만들어진 폴리에틸렌 수지 파이프를 제공한다.
(1) 용융 유동율이 0.02 내지 0.2 g/10 min.,
(2) 유동비가 50 이상,
(3) 밀도가 0.945 내지 0.960 g/㎤, 및
(4) 다음 식(Ⅰ)로 표시되는 이완 매개 변수 H가 2.00×10^{-8} dyn/㎠ 이하

$$H = -E(10^3)\frac{LogE(10^3) - LogE(10^0)}{Log10^3 - Log10^0}$$

여기서, E(τ)는 시간 τ에서 이완 모듈러스를 나타낸 것이다.
본 발명의 폴리에틸렌 파이프는 높은 강도 및 내 충격성을 가지며, 향상된 장기 내구성(주위 변형력 균열 저항성과 내압 크리이프 저항성)을 갖는다.
이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에서 사용하기 위한 선형 폴리에틸렌은 지글러-나타 촉매를 사용하여서 제조하는 것이 바람직하다. 즉, (a) 최소한 Mg, Ti 및 할로겐을 함유하는 고형 촉매 성분과 (b) 유기 알루미늄 화합물로 구성된 촉매 시스템이 지글러-나타 촉매 로서 적합하다. 이러한 촉매 시스템의 일례는 일본 공개 특허 공보 제 119980/1974호, 제 58189/1974호 및 제 61406/1981호에 기재된 것들이 포함된다. 이들 촉매들은 중합 활성 측면과 티타늄 트리클로라이드-알킬 알루미늄 촉매와 티타늄 테트라클로라이드-트리알콕시 바나딜-알킬 알루미늄 촉매와 같은 다른 촉매를 착색하는데 유리하다. 지글러-나타 촉매와는 다른 촉매를 선형 폴리에틸렌을 제조하는데 사용할 경우에는 사용되는 모노머의 공중합성과 최종 폴리에틸렌의 분자량 분포를 조절하는 것이 어렵고, 원하는 주위 변형력 균열 저항성을 얻는 것이 어렵게 될 것이다. 상기에 언급한 지글러-나타 촉매 중에서, 본 발명에서 적합하게 사용할 수 있는 바람직한 것으로는 (a) 산소를 함유하는 유기성 Mg 화합물, 산소를 함유하는 유기성 Ti화합물 및 유기알루미늄 할라이드와의 반응 생성물과 (b) 유기알루미늄 화합물로 이루어진 일본 공개 특허 공보 제 61406/1981호에 기재된 것과 같은 촉매 시스템이다. 이 촉매 시스템은 활성이 특히 높고, 최종 폴리에틸렌의 분자량 분포를 쉽게 조절할 수 있으며, 최종 폴리에틸렌에서 은점이 거의 생성되지 않는다.

다음 일반식으로 나타낸 화합물을 반응 생성물을 제조하는데 산소를 함유하는 유기성 Mg 화합물로서 사용할 수 있다.

$$Mg(OR^1)_mX^1_{2-m}$$

여기서, R^1 은 알킬, 아릴 또는 시클로알킬기이고, X^1 은 할로겐 원자이며, m은 1 또는 2이다.

이러한 화합물의 특정 예로는 마그네슘 디에톡사이드, 마그네슘 디메톡사이 드, 마그네슘 디페녹사이드, 마그네슘 모노에톡시클로라이드, 마그네슘 모노페녹시클로라이드, 마그네슘 모노에톡시브로마이드 및 마그네슘 모노에톡시요오드등이 있다. 이들 중에서, 마그네슘 디에톡사이드가특히 바람직하다.

다음 일반식으로 나타낸 화합물을 산소를 함유하는 유기성 Ti화합물로서 사용할수 있다.

$$Ti(OR^2)_nX^2_{4-n}$$

여기서, R^2 는 알킬, 아릴 또는 시클로알킬기이고, X^2 는 할로겐 원자이며, n은 1 내지 4이다.

이들 화합물의 특정예로는 테트라아세톡시티타늄, 테트라-n-부톡시티타늄, 디에톡시디클로로티타늄, 디-n-부톡시디클로로티타늄, 트리에톡시모노클로로티타늄, 트리-n-부톡시모노클로로티타늄, 에톡시트리클로로티타늄, n-부톡시트리클로로티타늄 및 메톡시트리브로모티타늄 등이 있다. 이들 중에서, 트리-n-부톡시모노클로로티타늄이 특히 바람직하다.

다음 일반식으로 나타낸 화합물을 유기알루미늄 할라이드로서 사용할 수 있다.

$$AlR^3_pX^3_{3-p}$$

여기서, R^3 는 알킬, 아릴 또는 시클로알킬기이고, X^3 는 할로겐 원자이며, p는 $0 < p < 3$의 범위에 있는 수이다. 이들 화합물의 특정 예로는 에틸 알루미늄 디클 로라이드, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드 및 n-프로필 알루미늄 디클로라이드 등이 있다. 이중에서 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드가 특히 바람직하다.

상기에 기재한 화합물들은 다음의 방식으로 반응을 한다.

먼저, 산소를 함유하는 유기성 Mg 화합물과 산소를 함유하는 유기성 Ti화합물을 서로 혼합하고, 이 혼합물을 100 내지 160℃로 가열하여 균질한 액상을 얻는다. 이 혼합물을 쉽게 균질한 액상으로 만들 수 없는 경우에는 상기 혼합물에 알코올이 존재하도록 하는 것도 바람직하다. 알코올의 예로는 에틸 알코올, n-부틸알코올 및 n-옥틸 알코올 등이 있다.

계속해서, 상기 액상에 불활성 탄화수소 용매를 첨가하여 불활성 탄화수소 용액을 얻는다. 이 불활성 탄화수소 용액에 유기알루미늄 할라이드를 첨가하고, 이 혼합물을 실온 내지 100℃ 범위의 온도에서 반응시킨다. 침전물로 반응 생성물을 얻고 미 반응 물질은 불활성 용매로 세척하여 제거한다.

상기 성분의 양과 관련하여, 마그네슘 화합물에 대한 티타늄 화합물의 몰 비, Ti/Mg의 몰비는 0.1 내지 10이 바람직하며, 마그네슘 화합물의 몰 수와 티타늄 화합물의 몰 수의 합에 대한 알루미늄 화합물의 몰 수의 비율, (Al화합물)/{(Mg 화합물)+(Ti화합물)}의 몰 수는 1 내지 20이 바람직하다.

다른 한편으로, 다음 일반식으로 표시되는 화합물은 공 촉매로서 채택되는 유기알루미늄 화합물로서 사용될 수 있다.

$$AlR^4_qX^4_{3-q}$$

여기서, R^4 는 알킬, 아릴 또는 시클로알킬기이고, X^4 는 할로겐 원자이며, q는 1 내지 3의 수이다.

이러한 화합물의 특정한 예로는 트리에틸 알루미늄, 트리-n-프로필 알루티늄, 트리-n-부틸 알루미늄, 트리-i-부틸 알루미늄, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드 및 디-n-프로필 알루미늄 모노클로라이드 등이 있다. 이들 중에서, 트리에틸 알루미늄과 디에틸 알루미늄 모노클로라이드가 바람직하다. 특히, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드를 사용할 경우, 최종 중합체는 고분자량에서 저 분자량까지 폭 넓은 분자량 분포를 갖게 되며, 고분자량 프렉션의 분자량은 초고 분자량까지 쉽게 증가할 수 있다. 따라서, 분자량 분포는 아주 자유롭게 조절할 수 있다, 추가해서, 최종 중합체에서 은점은 거의 생성되지 않게 된다. 일반적으로, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드를 공촉매로 사용할 경우 중합활성이 낮아지는 경향이 있다. 따라서, 활성을 보다 높일 수 있는 고형 촉매 성분을 사용하는 것이 필수적이다. 또한, 이와 관련해서, 일본 공개 특허 공보 제 61406/1981호 등에 기재된 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 또 상기 유기알루미늄 화합물도 사용할 수 있음을 주목해야 한다.

상기에 기재한 촉매 시스템을 사용해서 40 내지 100℃의 온도에서 에틸렌의 단독 중합 또는 에틸렌과 다른 α-올레핀과의 공중합을 수행할 수 있다. 상기 중합 을 탄화 수소 용매 중에서 수행되는 가스상 중합 또는 슬러리 중합에 의

해서 실시할 수 있다. 탄화수소 용매의 예로는 불활성 탄화수소 용매, 예를 들면 헥산과 헵탄과 같은 지방족 탄화 수소, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌과 같은 방향족 탄화 수소, 시클로헥산과 메틸시클로헥산과 같은 지환족 탄화 수소 등이 있다.

코모노머로서 에틸렌 이외의 α-올레핀은 다음 일반식으로 표시되는 화합물이다.

$R^5 - CH = CH_2$

여기서, R^5는 탄소 원자수가 1 내지 12인 알킬기이다.

이러한 화합물의 특정 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-헥센 및 4-메틸-1-펜덴 등이 있다. 상기 코모노머의 사용량은 일반적으로 5중량% 미만이다.

본 발명에서 사용하기 위한 폴리에틸렌 수지는 다른 반응 조건이 서로 다른 2개 이상의 반응 대역에서 저압 다단계 중합에 의해 상기에 언급한 고 활성 지글러-나타 촉매를 사용해서 제조(에틸렌을 단독 중합시킬 수 있고, 에틸렌과 다른 알파-올레핀을 공 중합시킬 수 있다)할 수 있다. 제조 방법의 바람직한 예는 다음과 같다.

에틸렌과 탄소 원자수가 3 내지 12인 α-올레핀을 지글러-나타 촉매를 사용해서 공 중합시킨다 (a) 중합 반응은 2단계로 수행한다. 즉, 제 1반응 대역에서 수행된 중합에 의해서 얻어진 반응 생성물의 존재하에 제 2반응 대역에서 중합을 계속한다.

(b) 제 1반응 대역 및 제 2반응 대역 중 하나에서, 수소의 존재하에 에틸렌을 단독 중합시킨다. 최종적으로 생성되는 중합체의 양 중에서 중합체 A의 양이 30 내지 70중량%가 되도록 가스 상에 포함되어 있는 에틸렌에 대한 수소의 몰비를 0.5 내지 5로 한다.

(c) 다른 반응 대역에서, 수소의 존재하에 에틸렌과 α-올레핀을 공중합시킨다. 최종적으로 생성되는 중합제의 양 중에서 중합체 B의 양이 30 내지 70중량%가 되도록 가스 상에 포함되어 있는 에틸렌에 대한수소의 몰비를 0.001 내지 0.5로 한다.

(d) 중합 조건을 조절하면, 최종 중합체는 상기에 언급한 물리적인 특성 즉, MFR 0.02 내지 0.2g/10 min., FR 50 내지 170, 밀도(ρ) 0.945 내지 0.960 g/㎤ 및 이완 계수 H가 2.00×10^{-8} dyn/㎠ 이하를 갖게 된다.

상기 2단계 중합(a)는 연속식 또는 벳치식으로 수행할 수 있다. 연속식으로 중합을 할 경우에, 반응기를 일렬로 연결하며, 제 1반응기에서 생성된 반응 생성물을 제 2 반응기로 도입한다. 여기서 중합이 계속되게 된다. 다른 한편으로 벳치식 중합일 경우에는 하나의 반응기에서 반응을 연속해서 실시한다. 이중에서, 연속식 중합 반응이 바람직하다.

상기 (b)와 (c)에 기재한 방식에서 수행하는 두 단계 중합 반응은 최종 중합체가 상기 (d)에 나타낸 물리적인 특성을 가질 수 있는 중합조건 하에서 수행된다. 특히. MFR, FR 및 밀도는 (b)와 (c)에서 공급하고자하는 에틸렌, 수소 및 촉매의 양, 제 2단계에서 생성된 중합체에 대한 제 1단계에서 생성된 중합체의 비율 및/또는 중합 온도 등을 조절하여 (d)에 나타낸 값으로 조정할 수 있다. 다음에서 상세히 설명하는 바와 같이 MFR, FR 및 밀도를 조절하여 매개 변수 H를 특정 범위로 조정할수도 있다.

지금까지 폴리에틸렌 파이프의 내구성을 개선시키기 위하여 밀도(ρ)와 MFR을 각각 변화시켜 왔다. 그러나, 지금은 이완 매개변수 H에 대해 관심을 가져야 하며, 내구성은 이 매개 변수 H에 의해서 좌우되고, 이 매개 변수 H는 MFR, FR 및 ρ에 의해서 조절될수 있다. 따라서, MFR, FR 및 ρ를 상기한 특정 범위로 조절하게 되면 매개변수 H를 원하는 범위로 얻을 수 있으며, 내구성이 개선된 폴리에틸렌파이프를 제공할 수 있게 된다. 3개의 인자 MFR, FR 및 ρ을 상기 범위로 조정하는 방법에 의해서 매개 변수 H를 조정하거나, 또는 상기 3개의 인자 중 어떤 2개의 인자를 상기의 범위로 미리 설정하고 나머지 하나의 인자를 상기 범위로 조정하는 방법에 의해서 매개 변수 H를 조정할 수 있다.

상기에 기재한 방식으로 얻어진 폴리에틸렌 수지는 다음의 (1) 내지 (4)와 같은 물리적 특성을 가지는 선형 폴리에틸렌이다.

(1) 용융 유동율(MFR)이 0.02 내지 0.2 g/10 min., 바람직하게는 0.03 내지 0.15 g/10 min., 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.1 g/min.;

(2) 유동비(FR)이 50 이상, 바람직하게는 60 이상, 더욱 바람직하게는 75 이상;

(3) 밀도가 0.945 내지 0.960 g/㎤, 바람직하게는 0.948 내지 0.960 g/㎤, 더욱 바람직하게는 0.950 내지 0.955 g/㎤, 및

(4) 상기 식(Ⅰ)로 표시되는 이완 매개 변수 H가 2.00×10^{-8} dyn/㎠ 이하, 바람직하게는 1.95×10^{-8} dyn/㎠이하, 더욱 상세하게는 1.90×10^{-8} dyn/㎠ 이하이다.

만일 MFR이 상기 범위 보다 낮을 때에는 폴리에틸렌의 유동성이 심각하게 떨어진다. 폴리에틸렌의 성형성이 불충분하게 되면 파이프의 생산성이 떨어진다. 더욱이, 폴리에틸렌을 사출 성형에 의해서 조인트 등으로 성형할 수 없거나 비록 이들을 얻을 수 있다고 할지라도 외관이 매우 불량하다. 다른 한편으로 MFR이 상기 범위를 초과할 경우에는 성형 시 다이를 벗어나서 수지가 늘어지는 경향이 있기 때문에 성형을 제대로 수행할 수 없다. 더욱이 최종 파이프는 장기 내구성과 내충격성이 불충분하게 된다.

FR은 폴리에틸렌의 분자량 분포의 척도이다. 10분 동안 11.6 kg의 하중 및 190℃의 온도에서 용융 인덱서로 부터 압출된 수지의 양을 10분 동안 1.16 kg의 하중 및 190℃의 온도에서 용융 인덱서로부터 압출된 양을 나누어서 얻어진 값으로 결정한다. FR의 값이 작은 경우는 분자량 분포가 좁은 것을 나타내고, 반대로 FR의 값이 큰 경우에는 분자량 분포가 넓은 것을 의미한다. FR이 상기 범위 보다 낮을 경우에는 중합체의 성형성이 떨어진다. FR의 상한 값은 일반적으로 대략 170이다. FR이 너무 크면 저 분자량 프렉션의 영향으로 중합체의 내충격성이 나빠지기 쉽다.

한편, 밀도가 상기의 범위 보다 낮으면, 중합체의 강도가 불충분하게 된다. 이러한 중합체로 만들어진 파이프를 지하에 사용할 경우에는 지압(地壓)때문에 쉽게 변형이 된다. 다른 한편으로 상기 범위 보다 높은 밀도를 가지는 폴리에틸렌으로 만들어진 파이프는 장기 내구성이 불충분하다.

이완 매개 변수 H는 다음에 기재하는 이론으로 부터 얻어진 매개 변수이다. 상기와 같이 H가 특정 범위 내에 있는 폴리에틸렌은 장기 내구성이 우수하다.
우수한 장기 내구성을 얻기 위해서는 변형력 이완 시간이 짧은 프렉션 비율이 많이 있는 것이 필요하다. 변형력 이완은 시간에 대한 모듈러스 변화를 측정하여서 얻어질 수 있는 이완 모듈러스 곡선을 평가해서 계산할 수 있다는 것이 잘 알려져 있다. 여기서, 모듈러스는 어떤 비틀림 도가 일어날때 표본에서 생성되는 변형력을 비틀림 도로 나누어서 얻을 수 있다.
실제로, 오랜 기간에 걸친 이완 모듈러스는 온도에 대한 모듈러스의 변화를 측정하고 온도-시간 변환 법칙을 이용해서 얻어진다. 이러한 모듈러스로 부터 이완 분포 함수를 얻기 위한 방법은 Schwarz-Staverman, Leaderman등(1972년에 Seibundo Shinkosha, pp 201-204에 공표된 'Buttai no Henkeigaku' 에서 볼 수 있음)에 의해 제안되어 왔다. 이 리포트에 따르면, 시간(i)에서의 이완 스펙트럼 h(i)은 다음 식(II)에 의해서 얻을 수 있다.

$$h(j) = \lim_{k \to x} \frac{(-1)^k}{(k-1)!} (kj)^k E^{(k)}(kj) \qquad (II)$$

여기서, $E^{(k)}(kj) = \frac{d^k E}{dt^k}$ 는 이완 모듈러스를 시간 t 로 k번 미분시켜서 얻은 값이다.

상기 식(II)에서 k = 1일 경우에는 다음 식(III)이 된다.

$$h(j) = -j \frac{dE(j)}{dt} = \frac{dE(j)}{d(\ln j)} = -E(j) \frac{d(\ln E)}{d(\ln j)} \qquad (III)$$

장시간(j = 10^3 초)에서 이완 분포 함수 h(10^3)이 H로 나타난 경우, H는 다음 식(IV)이 된다.

$$H = -E(10^3) \frac{dLogE(j)}{dLogj} \Big|_{j=10^3} \qquad (IV)$$

10^0 초에서 측정된 값을 사용할 경우, 다음 식(V)을 얻을 수 있다.

$$\frac{dLogE}{dLogj} = \frac{\log E(10^3) - LogE(10^0)}{Log10^3 - Log10^0} \qquad (V)$$

실험 값을 사용해서 H는 다음 식(Ⅰ)에 의해서 계산될 수 있다.

$$H = -E(10^3) \frac{LogE(10^3) - LogE(10^0)}{Log10^3 - Log10^0} \qquad (Ⅰ)$$

상기 식에서 주어진 이완 매개 변수 H(dyn/㎠)는 특정 시간(10^3 초)에 이완 분포 함수에 해당하는 매개 변수가 되며, 실험 값을 사용해서 결정할수 있다. 상기 범위 내에 있는 H값은 장시간 동안에 이완 분포 합수가 작다는 것을 나타낸다. 이것은 중합체 프렉션에서 변형력 이완 시간이 긴 것에 대한 비율이 적다는 것을 의미하며, 이러한 H가 바람직하다.
임의의 성분을 본 발명에서 사용하기 위한 폴리에틸렌 수지에 혼입시킬 수 있다. 상기 임의의 성분에 대한 예로는 잘 알려지거나 통상의 폴리올레핀을 위해 사용된 첨가제 및 혼합제, 예를들면, 산화 방지제, 중화제, 내후 개선제, 발포억제제, 분산제, 대전 방지제, 슬립제, 분자량 개선제(퍼옥사이드 등), 열 안정화제, 빛 안정화제, 자외선 흡수제, 방염제, 전기 전도성 부여제, 가교제, 가교 보조제, 금속 비활성제, 살균제, 방미 가공제, 형광표백제, 충진제, 착색제, 탈형제, 기포제, 정화제, 가공 보조제, 조핵제, 연화제 또는 경화 개질제(오일, 왁스 등), 광택제, 엠보싱 형성제 및 물성 개질제(다른 수지, 고무 등)등이 있다.
상기에 기재한 폴리에틸렌 수지와 임의의 성분들은 성형 기에 직접 공급하여 성형할수 있다. 그러나, 일반적으로 이들 성분 들을 용융 교반하여 미리 펠릿형 성형 재료를 얻은 다음에 성형하는 것이 바람직하다. 일반적으로 파이프는 압출 성형에 의해서 생산한다. 그러나, 파이프 조인트 등은 사출 성형에 의해서 얻을 수 있다. 다층 파이프인 경우에도 성형에 의해 생산할 수 있다.

실시예

이하 본 발명을 다음의 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하며, 본 실시예에서 수지의 물성은 다음 방법으로 평가한다.
MFR : JIS K6760에 따라 측정하였다.
밀도 : JIS K6760에 따라 측정하였다.
내 충격성 : 아이조드 충격 강도를 JIS K7110에 따라 측정(23℃)하였다.
강성도 : ASTM D747에 따라 측정하였다.
주위 변형력 균열 저항성(ESCR) : 주위 변형력 균열 저항성을 시험하는 장치를 이용해서 일정한 변형력과 다음의 조건들 하에서 JIS K6760에 따라 측정하였다. 물의 온도=80℃, 시험 용액= 고농도 알코올의 황산 나트륨 1% 수용액 및 초기 장력 하중 = 4 MPa. 사용된 표본은 중앙에 0.3 mm의 노치 깊이를 가지는 두께가 1 mm인 플레이트이었다. 표본에서 발생된 균열까지의 소요 시간을 측정하였다.
변형력 이완(이완 매개 변수 H) : 오쿠 세이사쿠쇼 주식회사(Oku Seisakusho Co., Ltd.)에서 제작한 광레오미터 'HRS-100'를 사용해서 측정하였다. 압축 성형에 의해서 30 mm × 5 mm × 0.3 mm의 표본을 준비하고, 100℃에서 10시간 동안 달구었다. 표본을 1 mm/sec의 속도로 1 mm 연신한 후에 여러 온도에서 변형력 이완을 측정하였다. 그리고, 30℃에서 마스터 커브를 사용해서 이완 매개 변수 H를 결정하였다.
내압 크리이프 저항성 : 도시바 기계 주식회사(Toshiba Machine Co., Ltd.)에서 제작한 65-mmΦ 압출기, 야수다 키

코 주식회사(Yasuda Kiko Kabushiki Kaisha)에서 제작한 나선형 다이 그리고 아이케이지 주식회사(IKG Co., Ltd.)에서 제작한 진공 수냉조를 사용하여 다음과 같은 조건하에서 외경이 60 mm, 벽 두께가 5 mm인 파이프를 제조하였다. 수지 온도 =약210℃, 수조에서의 냉수의 온도 =약20℃, 인출 속도 =약65 cm/min.. 이 파이프의 크리이프 저항성 시험은 ISO-DIS 1167에 따라 수행(파이프의 주위 변형력이 5 MPa인 내압과 80℃에서)하였고, 파이프 내에서 일어나는 균열 까지의 소요 기간(시간)을 측정하였다.

실시예 1

(A) 고형 촉매의 제조

$Mg(OC_2H_5)_2$ 115 g, $Ti(OC_4H_9)_3$ 151 g 및 n-C_4H_9OH 37 g을 150℃에서 6시간 동안 혼합하여 균질한 혼합물을 얻고, 이 혼합물을 냉각하였다. 이 혼합물에다 벤젠을 미리 계량된 양만큼 첨가하여 균질한 용액을 얻었다.

계속해서, 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드 457 g을 미리 정해진 온도에서 상기 용액에다 한 방울씩 첨가하였다. 상기 혼합물을 한 시간 동안 교반하고, n-헥산으로 반복해서 세척하여 220 g의 고형 촉매를 얻었다.

(B) 중합

상기에서 얻어진 촉매 성분(실시예 1(A)의 5 벳치의 양에 해당하는 대략 1 kg의 양으로)과 연속해서 연결된 2개의 0.6-m^3의 반응기를 사용해서 연속 중합을 수행하였다.

n-헥산 70 kg/hr, 디에틸 알루미늄 모노클로라이드 3.63 g/hr, 고형 촉매 성분 1.88 g/hr, 에틸렌 31 kg/hr 및 수소를 제 1중합기에 계속해서 공급하고 가스 상에서의 수소/에틸렌의 몰 비를 2.8로 하면서 90℃에서 연속 중합을 실시하였다.

제 1중합기로 부터 중합체 슬러리를 제 2중합기에 계속해서 공급하면서 n-헥산 47 kg/hr과 에틸렌 25.7 kg/hr을 계속해서 공급하고, 가스 상에서의 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.05와 0.05로 유지하면서 65℃에서 연속 중합을 실시하였다.

제 2중합기에서 슬러리를 계속해서 인출하여 원심 분리에 놓고 고체-액체 분리를 실시한 후, 분리된 중합체를 건조시켰다. 제 1중합기와 제 2중합기에서 주기 적으로 소량의 슬러리를 샘플하고, 중합체 농도를 분석하였다. 이러한 방식으로 3일 동안 연속 중합을 실시하여 제 2단계에서 생산된 중합체에 대한 제 1단계에서 생산된 중합체의 비율이 60:40인 중합체를 얻었다. 얻어진 중합체를 교반하고 90-mmΦ 압출기를 사용해서 펠릿화하여 물성을 측정하였다. 그 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

실시예 2

제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 3.3으로 변경하고, 제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.08과 0.04로 변경하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

실시예 3

공 촉매로 사용된 디에틸 알루미늄 모노클로라이드를 트리에틸 알루미늄으로 바꾸고, 제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 2.2으로 변경하고. 제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.01과 0.1로 변경하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

실시예 4

제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 0.03으로 변경하고, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계의 중합체의 비율을 50 : 50으로 변경하는 것 이외에는 실시예 3의 자정을 반복하였다.

실시예 5

제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 5.0으로 변경하고, 제 2중 합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.15와 0.05로 변경하며, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 52 : 48로 하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

비교실시예 1

제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 2.5로 변경하고, 제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각0.4와 0.05로 변경하며, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 50 : 50으로 변경하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

비교실시예 2

제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.25와 0.01로 변경하고, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 51 : 49으로 변경하는 것 이외에는 실시예 5의 과정을 반복하였다.

비교실시예 3

제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.25와 0.12로 변경하고, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 48 : 52로 변경하는 것 이외에는 실시예 5의 과정을 반복하였다.

비교실시예 4

제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비가 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.25와 0.015로 변경하고, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 51 : 49로 변경하는 것 이외에는 실시예 5의 과정을 반복하였다.

비교실시예 5

제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 1.2로 변경하고, 제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 각각 0.2와 0.07로 변경하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

비교실시예 6

제 1중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비를 3.8로 변경하고.제 2중합기의 가스 상에서 수소/에틸렌의 몰 비와 1-부텐/에틸렌의 몰 비를 각각 0.33과 0.05로 변경하며, 제 2단계 중합체에 대한 제 1단계 중합체의 비율을 40 : 60

으로 변경하는 것 이외에는 실시예 1의 과정을 반복하였다.

[표 1]

실시예 No.	MFR (g/10min)	FR	밀도 (g/㎤)	H×10^{-8} (dyn/㎠)	아이조드충격 강도(kg-cm/㎝)	강성도 (kg/㎠)	ESCR (hr)	내압크리이프 저항성
실시예 1	0.08	90	0.953	1.86	NB	11000	250	> 1000
실시예 2	0.06	110	0.954	1.78	NB	11000	300	> 1000
실시예 3	0.08	120	0.953	1.84	NB	11000	> 500	> 1000
실시예 4	0.07	80	0.953	1.71	NB	11000	400	> 1000
실시예 5	0.03	100	0.952	1.90	NB	10500	300	> 1000
비교실시예1	0.28	60	0.953	1.84	14	11000	3	30
비교실시예 2	0.12	90	0.962	2.10	10	13000	5	100
비교실시예 3	0.20	60	0.943	1.70	13	8500	250	> 1000
비교실시예 4	0.12	85	0.960	2.02	10	12500	30	500
비교실시예 5	0.20	60	0.955	2.10	NB	12000	4	60
비교실시예 6	0.17	62	0.954	2.30	11	11000	20	500

범례: NB는 부서지지 않음

(57) 청구의 범위

청구항 1.

다음(1) 내지 (4)의 물리적 특성을 가지는 선형 폴리에틸렌으로 만들어진 것임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.

(1) 용융 유동율 0.02 내지 0.2 g/10 min.,

(2) 유동비 50 이상,

(3) 밀도 0.945 내지 0.960 g/㎤, 및

(4) 다음 식(Ⅰ)으로 표시되는 이완 매개 변수 H가 2.00×10 $^{-8}$ dyn/㎠ 이하:

$$H = -E(10^3)\frac{LogE(10^3) - LogE(10^0)}{Log10^3 - Log10^0}$$

(여기서, E(τ)는 시간 τ에서 이완 모듈러스를 나타낸 것이다.)

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 선형 폴리에틸렌은 (a) 산소를 함유하는 유기성 Mg 화합물, 산소를 함유하는 유기성 Ti 화합물 및 유기알루미늄 할라이드와의 반응 생성물과, (b) 유기알루미늄 화합물로 이루어진 지글러-나타 촉매를 사용하여서 제조된 폴리에틸렌임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 산소를 함유하는 유기성 Mg 화합물은 마그네슘 디에톡사이드임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.

청구항 4.

제 2항에 있어서, 상기 산소를 함유하는 유기성 Ti 화합물은 트리-n-부톡시모노클로라이드 티타늄임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.

청구항 5.

제 2항에 있어서, 상기 유기알루미늄 할라이드는 에틸 알루미늄 세스퀴클로라이드임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.

청구항 6.

제 2항에 있어서, 상기 유기알루미늄 화합물은 트리에틸 알루미늄 또는 디에틸 알루미늄 모노클로라이드임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 수지 파이프.