

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6942245号
(P6942245)

(45) 発行日 令和3年9月29日(2021.9.29)

(24) 登録日 令和3年9月9日(2021.9.9)

(51) Int.Cl. F I
 GO 1 N 17/00 (2006.01) GO 1 N 17/00
 GO 1 N 3/00 (2006.01) GO 1 N 3/00 R

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2020-513310 (P2020-513310)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年9月28日 (2018.9.28)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2020-532736 (P2020-532736A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	令和2年11月12日 (2020.11.12)	(72) 発明者	パク、ソン・ヒョン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/011478	(72) 発明者	イ、ヒョン・ソプ 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02019/066516		
(87) 国際公開日	平成31年4月4日 (2019.4.4)		
審査請求日	令和2年3月4日 (2020.3.4)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0127803		
(32) 優先日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2018-0014323		
(32) 優先日	平成30年2月6日 (2018.2.6)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法及び配管用樹脂に用いられるオレフィン系高分子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

配管用樹脂組成物が有するタイ分子 (Tie molecule) 含量、絡み合い分子量 (Entanglement molecular weight、 M_e) 及び質量平均分子量 (M_w) を用いる、配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法であって、

下記数学式1を用いる、配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法。

[数学式 1]

$$\text{樹脂組成物の長期耐久性予測値} = a \times (X)^b \times (Y)^c \times (Z)^d$$

ただし、前記数学式で、 $a = 386,600$ であり、 $b = 4.166$ であり、 $c = -1.831$ であり、 $d = 1.769$ であり、

X 、 Y 及び Z は、それぞれ試料である樹脂組成物で、タイ分子の含量 (wt%)、絡み合い分子量 (g/mol)、及び質量平均分子量 (M_w) が100万以上である成分の含量 (wt%) を意味する。

ただし、前記数学式で、 X 、 Y 及び Z は、単位を除外した無次元定数で用いられる。

【請求項2】

前記数学式を通じて計算された長期耐久性予測値が大きいほど評価対象樹脂組成物の長期耐久性に優れると判断する、請求項1に記載の配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法。

【請求項3】

複数の樹脂組成物に対して前記数学式によって長期耐久性予測値を計算し、計算された

値を比較する、請求項 1 に記載の配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法。

【請求項 4】

前記樹脂組成物は、ポリオレフィン樹脂を含む、請求項 1 ~ 請求項 3 のうちいずれか 1 項に記載の配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法。

【請求項 5】

前記ポリオレフィン樹脂は、エチレン、ブチレン、プロピレン又は - オレフィン系単量体の重合体である、請求項 4 に記載の配管用樹脂組成物の長期耐久性予測方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互引用

本出願は、2017年09月29日に出願された大韓民国特許出願第10-2017-0127803号及び2018年02月06日に出願された大韓民国特許出願第10-2018-0014323号に基づく優先権の利益を主張し、該当大韓民国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

技術分野

本出願は、配管用樹脂又は前記樹脂を含む組成物の長期耐久性予測方法に関する。また、本出願は、配管用樹脂の形成に用いられ得る組成物に含まれるオレフィン系高分子に関する。

【背景技術】

【0003】

暖房管などに用いられる配管用パイプは、建物内部に施工されるため、クラックによる漏水が起きないように長期耐久性に優れる必要がある。広く知られた配管用パイプの長期耐久性評価方法としては、ISO 9080とISO 16770などがある。ISO 9080は、パイプを通過する水の温度と圧力によるクラック発生時間を1年以上測定し、これを外挿して50年が経過したときにクラックが発生すると予想される圧力を推定する方法である。ISO 9080により長期耐久性が認められた製品は、4.0MPa応力及び80の温度でISO 16770によるフルノッチクリープテスト(Full Notch Creep Test、FNCT)で測定された環境応力亀裂抵抗性(environmental stress crack resistance: ESCR)が約2,000時間以上である。すなわち、該当製品は、前記方法によるとき、2,000時間以上が経過すると試料が破断される程度の耐久性を有する。しかし、上記二つの方法の実行には、最小3ヶ月から1年以上の時間が必要となる問題がある。したがって、製品開発段階の多様な試料のうち長期耐久性を実測する試料を選定して製品開発時間が短縮できるように、長期耐久性を速成で予測し得る方法が必要である。

【0004】

また、上記用途に用いられるパイプの長期耐久性は、パイプ形成に用いられる樹脂の特性に影響を受けると判断される。したがって、パイプの長期耐久性を確保し得る高分子関連設計基準が必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本出願の一つの目的は、短時間内に配管用樹脂組成物の長期耐久性を予測する方法を提供することである。

【0006】

本出願の他の目的は、複数の配管用樹脂組成物に対して長期耐久性を比較評価する方法を提供することである。

【0007】

本出願の他の目的は、長期耐久性に優れた暖房管用パイプの製造に用いられ得る高分子

10

20

30

40

50

を提供することである。

【0008】

本出願のまた他の目的は、環境応力亀裂抵抗性に優れた暖房管用樹脂組成物を提供することである。

【0009】

本出願の上記目的及びその他の目的は、下記詳しく説明する本出願により全て解決され得る。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本出願に関する一つの例示で、本出願は、配管用樹脂組成物の長期耐久性を予測又は評価する方法に関する。

10

【0011】

本出願で、予測又は評価対象である試料は、樹脂であるか、その外の成分を含む樹脂組成物であってもよい。また、本出願で「配管用樹脂（組成物）」とは、流体などの移動経路を形成する管に用いられる樹脂（組成物）を意味し得、主に暖房管用樹脂（組成物）を意味し得る。

【0012】

前記本出願の長期耐久性予測方法は、長期耐久性を予測する因子として、タイ分子（Tie molecule）、絡み合い分子量（Entanglement molecular weight、 M_e ）及び質量平均分子量（ M_w ）を用いる。

20

【0013】

本出願で、長期耐久性の予測に用いられる因子のうち一つであるタイ分子（Tie molecule）は、非結晶性高分子樹脂の結晶の間を連結する高分子を意味する。非結晶性高分子では、結晶化温度以下でチェーンフォールディング（Chain folding）によりラメラ（Lamellar）構造の結晶が形成される。このとき、結晶構造に欠陥を作ることができる高分子構造、例えば、 π -オレフィンやLCB（Long chain branch）が存在する場合、該当部分は結晶を形成せずに非結晶性で残るようになる。一方、 π -オレフィンやLCB構造が存在しない部分では、ラメラ（Lamellar）を形成し得るので、一つの高分子鎖が結晶-非結晶-結晶構造を形成し得る。このような構造で、非結晶部分が結晶と結晶を連結する役目をし、これをタイ分子と指称する。高分子の分子量が高くて高分子鎖の長さが長くなるほどタイ分子が生成される確率が増加する。このようにタイ分子の含量が高いほど結晶構造の間の連結が強まるので、クラック（crack）の発生と電波が難しくなると判断される。このような点を考慮して、本出願では、タイ分子の含量が長期耐久性予測の一つの因子として用いられる。このとき、タイ分子の含量は、樹脂組成物に含まれる全体高分子の重量100を基準としてタイ分子を形成する高分子の%割合、すなわち、重量%を意味する。タイ分子（Tie molecule）の含量は、下記説明のように測定され得る。

30

【0014】

本出願の方法に用いられる因子のうち他の一つである絡み合い分子量（Entanglement molecular weight、 M_e ）は、一つの高分子鎖が周辺の高分子又は自己自身と絡み合っ物理的架橋（Physical crosslink）で機能する絡み合い点を形成しているとき、このような絡み合い点間の平均分子量を意味する。高分子の分子量が高くて高分子鎖の長さが長くなるほど絡み合い点が生成される確率が増加するため、絡み合い分子量は減少するようになる。絡み合い分子量が小さいほど高分子の絡み合い程度が増加するため、外力に対する抵抗が増加すると判断される。このような点を考慮して、本出願では、絡み合い分子量が長期耐久性予測の因子のうち一つで用いられる。絡み合い分子量は、下記説明のように測定され得る。

40

【0015】

本出願の長期耐久性の予測に用いられる因子のうちまた他の一つは、超高分子量の成分の含量である。このとき、「超高分子量」とは、質量平均分子量（ M_w ）が100万以上

50

である場合を意味し、超高分子量の成分の含量は、樹脂組成物に含まれる全体高分子の重量100を基準として質量平均分子量が100万以上である高分子の%割合、すなわち、重量%を意味する。超高分子量の成分の含量が多いほど高分子鎖の長さが長い高分子の個数が多くなるため、高分子鎖の絡み合いやタイ分子の含量も増加すると判断される。このような点を考慮して、本出願では、超高分子量の成分の含量が長期耐久性予測の一つの因子で用いられる。超高分子量の成分の含量は、下記説明のように測定され得る。

【0016】

上記因子を試料である樹脂組成物の長期耐久性測定に用いる本出願によると、少量の試料を用いても樹脂組成物の長期耐久性が短時間に予測又は評価され得る。

【0017】

具体的に、本出願による方法は、下記数学式を用いて試料である樹脂組成物の長期耐久性を予測又は評価し得る。

【0018】

[数学式]

$$\text{樹脂組成物の長期耐久性予測値} = a \times (X)^b \times (Y)^c \times (Z)^d$$

【0019】

前記数学式で、 $a = 386,600$ であり、 $b = 4.166$ であり、 $c = -1.831$ であり、 $d = 1.769$ である。また、 X 、 Y 及び Z は、それぞれ試料である樹脂組成物で測定され得る分子特性に関する値である。具体的に、 X は、タイ分子(tie molecule)の含量(wt%)を意味し、 Y は、絡み合い分子量(g/mol)を意味し、 Z は、質量平均分子量(Mw)が100万以上である成分の含量(wt%)を意味する。このとき、 X 、 Y 及び Z は、単位を除外した無次元定数で用いられる。

【0020】

本出願の発明者らは、前記数学式によって算出された長期耐久性に関する予測値が、実際に4.0MPa及び80でISO 16770によるフルノッチクリープテスト(FNCT)で測定された環境応力亀裂抵抗性の評価結果と非常に類似であることを確認した。したがって、本出願によって試料である樹脂組成物の長期耐久性の予測値を計算すると、ISO 9080やISO 16770とのように長期間にかけた耐久性評価を行わなくても簡単な計算のみで短時間内に配管用樹脂組成物の長期耐久性を予測又は評価し得る。

【0021】

本出願において、長期耐久性の予測値の計算は、複数の試料に対して行われ得る。この場合、最大の計算値を有する試料の長期耐久性が最も優れると判断され得る。

【0022】

本出願で、長期耐久性に対する予測又は評価対象である試料、すなわち、樹脂組成物は、一種類の単量体成分から形成されたホモポリマー(homopolymer)及び/又は互いに異なる複数の単量体成分から形成されたコポリマー(copolymer)を含み得る。また、前記樹脂組成物は、1種以上のホモポリマー又はコポリマーを含んでいてもよい。

【0023】

一つの例示で、試料である樹脂組成物は、ポリオレフィンを含み得る。ポリオレフィンの種類は特に制限されない。例えば、ポリオレフィンは、エチレン、ブチレン、プロピレン及び/又は、 α -オレフィン系単量体から形成された重合体であってもよい。 β -オレフィン系単量体の種類は特に制限されない。例えば、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン又は1-エイコセンなどが用いられ得るが、これに特に制限されるものではない。

【0024】

本出願に関する一つの例示で、本出願は、オレフィン系高分子に関する。前記高分子は、流体などの移動経路を形成する管に用いられ得、主に暖房管の形成に用いられ得る。前

10

20

30

40

50

記高分子は、下記説明する所定の条件及び/又は構成を満足するため、例えば、環境応力亀裂抵抗性の評価を通じて確認され得る長期耐久性に優れる。

【0025】

本出願で、前記オレフィン系高分子の設計因子としては、タイ分子 (Tie molecule) の含量、絡み合い分子量 (Entanglement molecular weight, M_e) 及び超高分子成分の含量が用いられ得る。

【0026】

本出願で、高分子の設計因子のうち一つであるタイ分子 (Tie molecule) は、非結晶性高分子樹脂の結晶間を連結する高分子を意味する。非結晶性高分子では、結晶化温度以下でチェーンフォールディング (Chain folding) によりラメラ (Lamellar) 構造の結晶が形成される。このとき、結晶構造に欠陥を作ることができる高分子構造、例えば、 α -オレフィンやLCB (Long chain branch) が存在する場合、該当部分は結晶を形成せずに非結晶性で残るようになる。一方、 β -オレフィンやLCB構造が存在しない部分では、ラメラ (Lamellar) を形成することができるので、一つの高分子鎖が結晶-非結晶-結晶構造を形成し得る。このような構造で、非結晶部分が結晶と結晶を連結する役目をし、これをタイ分子と指称する。高分子の分子量が高くて高分子鎖の長さが長くなるほどタイ分子が生成される確率が増加する。このようにタイ分子の含量が高いほど結晶構造の間の連結が強まるので、クラック (crack) の発生と伝播が難しくなると判断される。このような点を考慮して、本出願では、タイ分子の含量を上記用途で用いられる高分子設計の一つの因子で用いる。このとき、タイ分子の含量は、全体高分子の重量100を基準としてタイ分子を形成する (高分子) 成分の%割合、すなわち、重量%を意味する。タイ分子 (Tie molecule) の含量は、下記説明のように測定され得る。

【0027】

本出願に用いられる因子のうち他の一つである絡み合い分子量 (Entanglement molecular weight, M_e) は、一つの高分子鎖が周辺の高分子又は自己自身と絡み合っ物理的架橋 (Physical crosslink) で機能する絡み合い点を形成しているとき、このような絡み合い点間の平均分子量を意味する。高分子の分子量が高くて高分子鎖の長さが長くなるほど絡み合い点が生成される確率が増加するため、絡み合い分子量は減少するようになる。絡み合い分子量が小さいほど高分子の絡み合い程度が増加するため、外力に対する抵抗が増加すると判断される。このような点を考慮して、本出願は、絡み合い分子量を上記用途で用いられる高分子設計の一つの因子として用いる。絡み合い分子量は、下記説明のように測定され得る。

【0028】

本出願に用いられる因子のうちまた他の一つは、超高分子量成分の含量である。このとき、「超高分子量」とは、質量平均分子量 (M_w) が100万以上である場合を意味し、超高分子量成分の含量は、全体高分子の重量100を基準として質量平均分子量が100万以上である (高分子) 成分の%割合、すなわち、重量%を意味する。超高分子量成分の含量が多いほど高分子鎖の長さが長い高分子の個数が多くなるため、高分子鎖の絡み合いやタイ分子の含量も増加すると判断される。このような点を考慮して、本出願では、超高分子量成分の含量を上記用途で用いられる高分子設計の一つの因子で用いる。超高分子量成分の含量は、下記説明のように測定され得る。

【0029】

本出願の発明者は、オレフィン系高分子が上記のような因子と関連して所定の関係を満足するように設計される場合、長期耐久性に優れた暖房管用樹脂を提供し得ることを確認した。具体的に、本出願のオレフィン系高分子は、下記条件 [A] ~ [C] のうち少なくとも2個以上の条件を満足するオレフィン系高分子であり得る。

【0030】

[A] タイ分子 (Tie molecule) の含量が10wt%以上

[B] 絡み合い分子量 (M_e) が17,000g/mol以下

10

20

30

40

50

[C] 質量平均分子量 (M w) が 1 0 0 万 以上 である 成分 の 含量 が 2 . 5 w t % 以上
【 0 0 3 1 】

前記 [A] ~ [C] の うち 少なくとも 2 個 以上 の 条件 を 満足 する 場合、 4 . 0 M P a 及
び 8 0 以 下 で I S O 1 6 7 7 0 に 由 る フ ル ノ ッ チ ク リ ー プ テ ス ト (F N C T) で 測定 され
た 環 境 応 力 亀 裂 抵 抗 性 評 価 (e n v i r o n m e n t a l s t r e s s c r a c k
r e s i s t a n c e ; E S C R) で 優 れ た 長 期 耐 久 特 性 を 示 し 得 る。 例 え ば、 下 記 説 明
す る 時 間 特 性 を 満足 し 得 る。

【 0 0 3 2 】

一 つ の 例 示 で、 前 記 高 分 子 は、 前 記 条件 [A] と 関 連 し て タ イ 分 子 (T i e m o l e
c u l e) の 含量 が 3 0 w t % 以 下、 2 5 w t % 以 下 又 は 2 0 w t % 以 下 である 条件 を さ
ら に 満足 し 得 る。 前 記 所 定 用 途 の 高 分 子 を 設計 する とき、 上 述 し た よ う な タ イ 分 子 の 含量
が 有 する 意 味 を 考 慮 し て、 そ の 含量 の 増加 を 考 慮 し 得 る。 タ イ 分 子 の 含量 を 増加 さ せ る た
め に は、 高 分 子 の 密度 を 低 め る か 高 分 子 量 成分 の 含量 を 増加 さ せ な け れ ば な ら ない。 し か
し、 密度 が 減少 する 場合、 最終 パ イ プ 製 品 の 耐 圧 性能 が 低下 され、 高 分 子 成分 の 含量 が 増
加 する と、 粘度 が 増加 し て 加工 性 が 低下 され る 問 題 が ある の で、 上 記 含量 範 囲 で タ イ 分 子
の 含量 を 調節 する こと が 好 ま し い。

【 0 0 3 3 】

また 一 つ の 例 示 で、 前 記 高 分 子 は、 前 記 条件 [B] と 関 連 し て、 絡 み 合 い 分 子 量 (M e
) が 1 0 0 0 g / m o l 以 上、 2 0 0 0 g / m o l 以 上、 3 0 0 0 g / m o l 以 上、 4 0
0 0 g / m o l 以 上 又 は 5 0 0 0 g / m o l 以 上 である 条件 を さ ら に 満足 し 得 る。 上 記 所
定 用 途 の 高 分 子 を 設計 する とき、 上 述 し た よ う な 絡 み 合 い 分 子 量 の 含量 が 有 する 意 味 を 考
慮 し て、 そ の 分 子 量 の 減少 を 考 慮 し 得 る。 し か し、 絡 み 合 い 分 子 量 が と て も 低 い 場 合 に は
、 高 分 子 量 成分 の 含量 が 高 くなる の で、 加工 性 が 低下 され る。 また、 製 造 され た パ イ プ の
圧 出 後 の 直径 や 厚 さ な ど の 寸 法 な ど を 合 わ せ る た め の 延 伸 過 程 で 破 断 が 発 生 し や す い の で
、 低 い 速度 で 延 伸 する 必要 も 発 生 し て 生産 性 が 低下 され る 問 題 が ある。 し た が っ て、 上 記
範 囲 以 上 の 分 子 量 を 有 する こと が 好 ま し い。

【 0 0 3 4 】

また 一 つ の 例 示 で、 前 記 高 分 子 は、 前 記 条件 [C] と 関 連 し て、 質 量 平均 分 子 量 (M w
) が 1 0 0 万 以 上 である 成分 の 含量 が 2 0 w t % 以 下、 1 5 w t % 以 下 又 は 1 0 w t % 以
下 である 条件 を さ ら に 満足 し 得 る。 高 分 子 量 成分 の 含量 が 上 記 範 囲 を 超 過 する 場合、 加工
性 が 低下 され 得 る。

【 0 0 3 5 】

また 一 つ の 例 示 で、 前 記 高 分 子 は、 前 記 [A] ~ [C] の 条件 を 全 て 満足 し 得 る。 上 記
三 つ の 条件 を 全 て 満足 する 場合、 一 層 優 れ た 長 期 耐 久 性 を 確保 し 得 る。

【 0 0 3 6 】

前 記 オ レ フ ィ ン 系 高 分 子 を 形成 する た め の 単 量 体 の 種類 は 特 に 制限 され ない。 例 え ば、
前 記 オ レ フ ィ ン 系 高 分 子 は、 エ チ レ ン、 プ チ レ ン、 プ ロ ピ レ ン 又 は - オ レ フ ィ ン 系 単 量
体 を 含 む 単 量 体 混 合 物 か ら 形成 され 得 る。 す な わ ち、 本 出 願 の 高 分 子 は、 前 記 単 量 体 の う
ち 一 つ 以 上 の 単 量 体 を 重 合 する こと で 製 造 され た も の であ っ て も よ い。 こ の とき、 前 記
- オ レ フ ィ ン 系 単 量 体 の 種類 は 特 に 制限 され ない。 例 え ば、 1 - ブ テ ン、 1 - ペ ン テ ン、
4 - メ チ ル - 1 - ペ ン テ ン、 1 - ヘ キ セ ン、 1 - ヘ プ テ ン、 1 - オ ク テ ン、 1 - デ セ ン、
1 - ウ ン デ セ ン、 1 - ド デ セ ン、 1 - テ ト ラ デ セ ン、 1 - ヘ キ サ デ セ ン、 1 - オ ク タ デ セ ン
又 は 1 - エ イ コ セ ン な ど が 用 い ら れ 得 る が、 こ れ に 特 に 制限 され る も の で は ない。

【 0 0 3 7 】

一 つ の 例 示 で、 前 記 単 量 体 混 合 物 は、 エ チ レ ン、 プ チ レ ン、 プ ロ ピ レ ン 及 び - オ レ フ
ィ ン 系 単 量 体 の うち 選 択 され る 2 以 上 の 単 量 体 を 含 ん で い て も よ い。 こ の とき、 前 記 単 量
体 混 合 物 に 含 ま れ る 2 以 上 の 単 量 体 は、 互 い に 異 なる も の であ っ て も よ く、 - オ レ フ ィ
ン 系 単 量 体 の 種類 は 上 記 羅 列 し た も の と 同 一 である。

【 0 0 3 8 】

一 つ の 例 示 で、 前 記 オ レ フ ィ ン 系 高 分 子 は、 エ チ レ ン を 主 成分 で 含 み 得 る。 本 出 願 で、

10

20

30

40

50

高分子の成分と関連して「主成分単量体」とは、高分子の形成に用いられる全体単量体の含量100を基準として、主成分単量体の含量が50wt%を超過する場合を意味し得る。主成分単量体の含量の上限は特に制限されないが、例えば、95wt%以下、90wt%以下、85wt%以下、80wt%以下、75wt%以下又は70wt%以下であってもよい。この場合、前記単量体混合物は、主成分であるエチレンの外に、ブチレン、プロピレン及び α -オレフィン系単量体のうち選択される一つ以上の単量体を共重合性単量体で含み得る。前記共重合性単量体は、主成分単量体であるエチレンの含量を除外した残りの含量ほど単量体混合物で用いられ得る。

【0039】

一つの例示で、前記オレフィン系高分子を形成するための共重合単量体としては、1-ブテン(1-C4)が用いられ得る。具体的に、重合設備の特性や原料需給などの影響により長さが短い単量体、例えば、1-ブテンが用いられる場合がある。ただし、このような場合には、相対的に長さが長い共重合単量体、例えば、1-ヘキセン(1-C6)や1-オクテン(1-C8)などを用いて製造された製品に比べて長期耐久性が低下され得る。しかし、上述した本出願の条件を満足する場合には、1-ブテンのように相対的に長さが短い共重合単量体を用いる場合にも優れた長期耐久性を確保し得る。用いられる1-ブテンの含量は特に制限されないが、例えば、FT-IR分析結果で約7.0~10.1個/1,000Cの範囲を満足するように用いられ得る。

10

【0040】

前記条件及び構成を満足する高分子は、4.0MPaと80でISO 16770によるフルノッチクリープテスト(FNCT)で測定された環境応力亀裂抵抗性(ESCR)が1500時間以上であってもよい。より好ましくは、前記高分子は、同一条件及び方法によるフルノッチクリープテスト(FNCT)で測定された環境応力亀裂抵抗性(ESCR)が2000時間~8000時間であってもよい。

20

【発明の効果】

【0041】

本出願の一つの例示によると、少量の試料を用いて短時間内に配管用樹脂の長期耐久性が予測できる方法が提供され得る。また、本出願によると、短時間内に配管用樹脂の長期耐久性を評価し得るので、優れた長期耐久性を有する高分子構造を有用に設計し得、実際に長期耐久性を実測する価値のある試料を短時間に選定することができるので、製品開発段階の効率性を高めて開発時間を短縮し得る。また、本出願によると、優れた長期耐久性を有するオレフィン系高分子構造を有用に設計し得、長期耐久性に優れた配管用パイプを提供し得る。

30

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】図1は、製造例に用いられた樹脂に対するFNCT実測値と、前記製造例に対応する本出願の各実施例の樹脂に対して算出されたFNCT予測値との相関関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0043】

以下、実施例を通じて本出願を詳しく説明する。しかし、本出願の保護範囲が、下記説明される実施例によって制限されるものではない。

40

【0044】

<実験例1：長期耐久性予測に関する実験例>

下記実験例で測定される関連物性などは、下記方法によって測定された。

【0045】

測定方法

*FNCT(Full Notch Creep Test)実測値：下記製造された製造例1~15の樹脂に対して、4.0MPaの応力及び80の温度でISO 16770によってフルノッチクリープテスト(Full Notch Creep Test

50

)を行った。具体的に、前記FNCTを行うための試片は、 $10 \times 10 \times 100$ mmサイズの直方体であって、厚さ15 mmである板材をミーリング加工して得た。その後、試片の四つの側面に深さ1.5 mmのノッチを形成し、80 のIgepal 10%溶液中で試片に4.0 MPaの応力を加えた後、試片に破断が発生するまでの時間を測定した。測定された時間を基礎として、下記のような基準で樹脂の特性を定性的に分類した。

【0046】

< FNCT実測値に対する定性的分類 >

- 2,000時間以上：優秀
- 1,500時間～2,000時間未満：多少優秀
- 1,000時間～1,500時間未満：普通
- 400時間～1,000時間未満：多少悪い
- 400時間未満：悪い

10

【0047】

*タイ分子(tie molecule)の含量：下記のような方法で分子量の分布、融点(Tm)及び質量分率結晶化度を算出し、その値からタイ分子の含量を計算した。

【0048】

- 分子量の分布：Agilent社のPL-SP260を用いてBHT 0.0125%が含まれた1,2,4-Trichlorobenzeneに測定する試料10 mgを160 で10時間とかして前処理し、高温用GPC(Gel Permeation Chromatography)であるPL-GPC220を用いてGPCカーブを得た。

20

【0049】

- 融点及び質量分率結晶化度：測定する試料5 mgをAl Panに載せてAl Lidで覆った後にPunchして密封し、TA社のDSC Q20を用いて50 から190 まで10 /minで加熱し(Cycle 1)、190 で5分isothermalした後に50 まで10 /minで冷却した後、50 で5分isothermalした後に190 まで10 /minで再加熱した(Cycle 2)。融点と質量分率結晶化度は、Cycle 2で60 ~ 140 の範囲でDSC曲線ピーク(peak)の温度(Tm)と面積(H)から計算した。

30

【0050】

Tm：DSC曲線ピーク(peak)の温度

【0051】

質量分率結晶化度： $H / 293.6 \times 100$ (293.6 : 100% Crystalのときの H)

【0052】

- タイ分子の含量計算：タイ分子の含量は、x軸が分子量Mであり、y軸が $n \cdot P \cdot dM$ で表現されるタイ分子分布グラフの面積から計算した。該当グラフは、GPCカーブとDSC測定結果から計算する。y軸と関連して、前記nは、分子量がMである高分子の個数であり、x軸が $\log Mw$ であり、y軸が $dw / d \log Mw$ であるGPCカーブのデータから $(dw / d \log Mw) / M$ で求められる。また、前記Pは、分子量がMである高分子がタイ分子を形成する確率であって、下記式1～式3から計算でき、dMは、GPCカーブのx軸(分子量M)データの間の間隔である。

40

【0053】

【数1】

[式1]

$$P = \frac{1 \int_{2l_c + l_a}^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{3 \int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}$$

10

【0054】

前記式1で、 r は、ランダムコイルの両末端間距離 (end to end distance of a random coil) であり、 b^2 は、 $3/2r^2$ であり、 l_c は、結晶層厚さ (crystal thickness) であって、式2から求め、 l_a は、非結晶層厚さ (amorphous thickness) であって、下記式3から求める。

【0055】

【数2】

[式2]

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l_c} \right)$$

20

【0056】

前記式2で、 T_m° は、415 Kであり、 σ_e は、 $60.9 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ であり、 Δh_m は、 $2.88 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ である。

【0057】

【数3】

[式3]

$$l_a = \rho_c l_c (1 - \omega^c) / \rho_a \omega^c$$

30

【0058】

前記式3で、 ρ_c は、結晶密度 (density of crystalline) であって、 $1,000 \text{ kg/m}^3$ であり、 ρ_a は、非結晶相密度 (density of amorphous phase) であって、 852 kg/m^3 であり、 ω^c は、質量分率結晶化度 (weight fraction crystallinity) であって、DSC結果から確認される。

【0059】

* 絡み合い分子量 (Entanglement molecular weight, M_e) の計算：回転型レオメーターを用い、150 ~ 230 の温度、0.05 ~ 500 rad/s の角周波数 (Angular Frequency)、0.5% ストレイン (Strain) の条件で各試料の貯蔵弾性率と損失弾性率を測定し、ここで求めたプラトー弾性率 (G_N^0) から下記理論式によって絡み合い分子量を計算した。ただし、下記理論式で、 ρ は、密度 (kg/m^3) を意味し、 R は、気体定数 ($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) を意味し、 T は、絶対温度 (K) を意味する。

40

【0060】

[理論式]

$$M_e = (\rho RT) / G_N^0$$

【0061】

50

* 超高分子量成分の含量測定及び計算：試料の分子量分布分析結果から、全体面積に比べて分子量が100万以上である部分の面積の割合(%)を計算した。

【0062】

* 長期耐久性予測値：上記から求められた値を、下記数学式に代入して長期耐久性予測値を算出した。

【0063】

[数学式]

$$\text{樹脂組成物の長期耐久性予測値} = a \times (X)^b \times (Y)^c \times (Z)^d$$

【0064】

ただし、前記数学式で、 $a = 386,600$ であり、 $b = 4.166$ であり、 $c = -1.831$ であり、 $d = 1.769$ であり、 X 、 Y 及び Z は、それぞれ試料である樹脂組成物で、タイ分子の含量(wt%)、絡み合い分子量(g/mol)及び質量平均分子量(Mw)が100万以上である成分の含量(wt%)を意味する。ただし、前記数学式で、 X 、 Y 及び Z は、単位を除外した無次元定数で用いられる。

10

【0065】

前記数学式から算出された予測値を基礎として、下記のような基準で樹脂の特性を定性的に分類した。

【0066】

< 予測値に対する定性的分類 >

- 2,000時間以上：優秀
- 1,500時間～2,000時間未満：多少優秀
- 1,000時間～1,500時間未満：普通
- 400時間～1,000時間未満：多少悪い
- 400時間未満：悪い

20

【0067】

< 製造例 >

長期耐久性の測定対象である樹脂を下記のように製造した。また、前記FNCT(Full Notch Creep Test)によって時間を実測した。その結果は表1の通りである。

【0068】

製造例1：hexane slurry CSTR工程でメタロセン触媒を用いて所定の投入速度でエチレン、水素及び1-ブテンを供給しながら樹脂を重合した。製造された樹脂は、ASTM D 1505によって測定された密度が 0.9396 g/cm^3 であり、ASTM D 1238によって190及び 2.16 kg/10min の条件下で測定されたMI(溶融指数)が0.26であった。

30

【0069】

製造例2：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例1と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9392 g/cm^3 であり、MIは、0.34であった。

【0070】

製造例3：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例1と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9358 g/cm^3 であり、MIは、0.75であった。

40

【0071】

製造例4：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例1と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9359 g/cm^3 であり、MIは、0.47であった。

【0072】

製造例5：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例1と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9363 g/cm^3 であり、MIは、0.27であっ

50

た。

【 0 0 7 3 】

製造例 6 : 原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9396 g/cm^3 であり、MI は、0.32であった。

【 0 0 7 4 】

製造例 7 : 原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9365 g/cm^3 であり、MI は、0.60であった。

【 0 0 7 5 】

製造例 8 : 原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例 3 と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9367 g/cm^3 であり、MI は、0.47であった。

【 0 0 7 6 】

製造例 9 : 原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9369 g/cm^3 であり、MI は、0.38であった。

【 0 0 7 7 】

製造例 10 : 原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9364 g/cm^3 であり、MI は、0.48であった。

【 0 0 7 8 】

製造例 11 : 密度が 0.9362 g/cm^3 であり、同一条件で測定された MI が 0.43 であること以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。

【 0 0 7 9 】

製造例 12 : 密度が 0.9363 g/cm^3 であり、同一条件で測定された MI が 0.26 であること以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。

【 0 0 8 0 】

製造例 13 : 密度が 0.9362 g/cm^3 であり、同一条件で測定された MI が 0.44 であること以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。

【 0 0 8 1 】

製造例 14 : 密度が 0.9357 g/cm^3 であり、同一条件で測定された MI が 0.25 であること以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。

【 0 0 8 2 】

製造例 15 : 密度が 0.9363 g/cm^3 であり、同一条件で測定された MI が 0.39 であること以外は、製造例 1 と同一に樹脂を製造した。

【 0 0 8 3 】

< 実施例 >

< 実施例 1 >

製造例 1 で製造された試料に対して、前記方法によってタイム分子の含量、絡み合い分子量及び超高分子量成分の含量を測定し、これを本出願による数学式に代入して長期耐久性関連予測値を計算した。結果は表 2 の通りである。

【 0 0 8 4 】

< 実施例 2 ~ 実施例 15 >

実施例 2 ~ 15 がそれぞれ順に製造例 2 ~ 15 によって製造された樹脂を用いたこと以外は、実施例 1 と同一にタイム分子の含量、絡み合い分子量及び超高分子量成分の含量を測定し、耐久性関連予測値を計算した。

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 1】

製造例	F N C T実測値 (時間)	備考
1	2 3 1 0	優秀
2	3 7 6	悪い
3	5 9	悪い
4	2 0 6	悪い
5	2 0 0 0	優秀
6	1 7 1 0	多少優秀
7	2 4 4	悪い
8	2 8 5	悪い
9	4 1 6	多少悪い
1 0	1 1 4	悪い
1 1	1 3 8	悪い
1 2	1 5 3 7	多少優秀
1 3	1 5 5	悪い
1 4	1 3 5 4	普通
1 5	1 6 8	悪い

10

【 0 0 8 6 】

【表 2】

実施例	タイ分子の 含量 (%)	Me (g / m o l)	超高分子量 成分の含量 (%)	長期耐久性 予測値	備考
1	1 2 . 4	1 3 9 0 0	2 . 8	2 2 2 6	優秀
2	1 0 . 6	1 9 5 0 0	2 . 4	4 7 4	多少悪い
3	9 . 6	3 6 7 0 0	2 . 0	7 1	悪い
4	1 1 . 2	2 5 6 0 0	2 . 6	4 1 8	多少悪い
5	1 1 . 3	1 5 8 0 0	3 . 7	1 9 5 8	多少優秀
6	8 . 2	1 1 7 0 0	5 . 2	1 6 2 9	多少優秀
7	9 . 5	3 5 9 0 0	1 . 2	2 9	悪い
8	9 . 8	2 8 2 0 0	1 . 2	5 1	悪い
9	9 . 5	2 3 3 0 0	1 . 6	1 0 6	悪い
1 0	1 0 . 2	2 5 1 0 0	1 . 3	8 6	悪い
1 1	1 1 . 0	2 3 8 0 0	1 . 8	2 3 1	悪い
1 2	1 1 . 2	1 2 5 0 0	2 . 8	1 7 7 0	多少優秀
1 3	1 0 . 6	2 5 3 0 0	1 . 6	1 4 4	悪い
1 4	1 1 . 9	1 5 1 0 0	2 . 3	1 1 3 8	普通
1 5	1 1 . 8	2 2 8 0 0	1 . 4	2 1 5	悪い

20

30

【 0 0 8 7 】

表 1 の F N C T 実測値と表 2 の無次元計算値を比較すると、その数値が非常に類似であることが分かる。また、定性的な分類上でも実測値と計算値が非常に類似に評価できることを確認し得る。実際に、図 1 でも X 軸と Y 軸が強い線形相関関係を有する点が確認される。すなわち、本出願の耐久性予測方法は、既存の F N C T 実測方法を代替し得る。言い換えると、本出願による方法は、数ヶ月以上のテスト期間を経ずに分子量などに関する測定のみでも短期間内に配管用樹脂（組成物）の耐久性を評価し得る。

40

【 0 0 8 8 】

< 実験例 2 : 暖房管用高分子としての適合性の確認 >

下記実験例で測定される関連物性などは下記方法によって測定された。

【 0 0 8 9 】

50

測定方法

* FNCT (Full Notch Creep Test) 実測値：下記製造された製造例 1 ~ 14 の重合体に対して、4.0 MPa の応力及び 80 の温度で ISO 16770 によってフルノッチクリープテスト (Full Notch Creep Test) を行った。具体的に、前記 FNCT を行うための試片は、10 × 10 × 100 mm サイズの直方体であって、厚さ 1.5 mm である板材をミリング加工して得た。その後、試片の四つの側面に深さ 1.5 mm のノッチを形成し、80 の Igepal 10% 溶液中で試片に 4.0 MPa の応力を加えた後、試片に破断が発生するまでの時間を測定した。測定された時間を基礎として、下記のような基準で樹脂の特性を定性的に分類した。

【0090】

< FNCT 実測値に対する定性的分類 >

- 2,000 時間以上：優秀
- 1,500 時間 ~ 2,000 時間未満：多少優秀
- 1,000 時間 ~ 1,500 時間未満：普通
- 400 時間 ~ 1,000 時間未満：多少悪い
- 400 時間未満：悪い

10

【0091】

* タイ分子 (tie molecule) の含量：下記のような方法で分子量の分布、融点 (Tm) 及び質量分率結晶化度を算出し、その値からタイ分子の含量を計算した。

【0092】

- 分子量の分布：Agilent 社の PL-SP260 を用いて BHT 0.0125% が含まれた 1,2,4-Trichlorobenzene に測定する試料 10 mg を 160 で 10 時間とかして前処理し、高温用 GPC (Gel Permeation Chromatography) である PL-GPC220 を用いて GPC カーブを得た。

20

【0093】

- 融点及び質量分率結晶化度：測定する試料 5 mg を Al Pan に載せて Al Lid で覆った後に Punch して密封し、TA 社の DSC Q20 を用いて 50 から 190 まで 10 /min で加熱し (Cycle 1)、190 で 5 分 isothermal した後に 50 まで 10 /min で冷却した後、50 で 5 分 isothermal した後に 190 まで 10 /min で再加熱した (Cycle 2)。融点と質量分率結晶化度は、Cycle 2 で 60 ~ 140 の範囲で DSC 曲線ピーク (peak) の温度 (Tm) と面積 (H) から計算した。

30

【0094】

Tm：DSC 曲線ピーク (peak) の温度

【0095】

質量分率結晶化度： $H / 293.6 \times 100$ (293.6 : 100% Crystal のときの H)

【0096】

- タイ分子の含量計算：タイ分子の含量は、x 軸が分子量 M であり、y 軸が $n \cdot P \cdot d$ M で表現されるタイ分子分布グラフの面積から計算した。該当グラフは、GPC カーブと DSC 測定結果から計算する。y 軸と関連して、前記 n は、分子量が M である高分子の個数であり、x 軸が $\log Mw$ であり、y 軸が $dw / d \log Mw$ である GPC カーブのデータから $(dw / d \log Mw) / M$ で求められる。また、前記 P は、分子量が M である高分子がタイ分子を形成する確率であって、下記式 1 ~ 式 3 から計算でき、dM は、GPC カーブの x 軸 (分子量 M) データの間の間隔である。

40

【0097】

【数4】

[式1]

$$P = \frac{1}{3} \frac{\int_{2l_c+l_a}^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}{\int_0^{\infty} r^2 \exp(-b^2 r^2) dr}$$

【0098】

10

前記式1で、 r は、ランダムコイルの両末端間距離 (end to end distance of a random coil) であり、 b^2 は、 $3/2r^2$ であり、 l_c は、結晶層厚さ (crystal thickness) であって、式2から求め、 l_a は、非結晶層厚さ (amorphous thickness) であって、下記式3から求める。

【0099】

【数5】

[式2]

$$T_m = T_m^{\circ} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l_c} \right)$$

20

【0100】

前記式2で、 T_m° は、415 Kであり、 σ_e は、 $60.9 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ であり、 Δh_m は、 $2.88 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ である。

【0101】

【数6】

[式3]

$$l_a = \rho_c l_c (1 - w^c) / \rho_a w^c$$

30

【0102】

前記式3で、 ρ_c は、結晶密度 (density of crystalline) であって、 $1,000 \text{ kg/m}^3$ であり、 ρ_a は、非結晶相密度 (density of amorphous phase) であって、 852 kg/m^3 であり、 w^c は、質量分率結晶化度 (weight fraction crystallinity) であって、DSC結果から確認される。

【0103】

* 絡み合い分子量 (Entanglement molecular weight, M_e) の計算：回転型レオメーターを用い、150 ~ 230 の温度、0.05 ~ 500 rad/s の角周波数 (Angular Frequency)、0.5% ストレイン (Strain) の条件で各試料の貯蔵弾性率と損失弾性率を測定し、ここで求めたプラトー弾性率 (G_N^0) から下記理論式によって絡み合い分子量を計算した。ただし、下記理論式で、 ρ は、密度 (kg/m^3) を意味し、 R は、気体定数 ($8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / \text{mol} \cdot \text{K}$) を意味し、 T は、絶対温度 (K) を意味する。

40

【0104】

[理論式]

$$M_e = (\rho RT) / G_N^0$$

【0105】

50

* 超高分子量成分の含量測定及び計算：試料の分子量分布分析結果から、全体面積に比べて分子量が100万以上である部分の面積の割合(%)を計算した。

【0106】

製造例

製造例1：hexane slurry CSTR工程でbimodal分子量分布が作られるメタロセン触媒を用いて所定の投入速度でエチレン、水素及び1-ブテンを供給しながら樹脂を重合した。製造された樹脂は、ASTM D 1505によって測定された密度が 0.9365 g/cm^3 であり、ASTM D 1238によって190及び 2.16 kg/10 min の条件下で測定されたMI(溶融指数)が0.02であった。

【0107】

製造例2：製造例1と異なる種類のメタロセン触媒を用いたこと以外は、製造例1と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9396 g/cm^3 であり、MIは、0.26であった。

【0108】

製造例3：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9392 g/cm^3 であり、MIは、0.34であった。

【0109】

製造例4：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9358 g/cm^3 であり、MIは、0.75であった。

【0110】

製造例5：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9363 g/cm^3 であり、MIは、0.27であった。

【0111】

製造例6：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9396 g/cm^3 であり、MIは、0.32であった。

【0112】

製造例7：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9365 g/cm^3 であり、MIは、0.60であった。

【0113】

製造例8：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9367 g/cm^3 であり、MIは、0.47であった。

【0114】

製造例9：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9369 g/cm^3 であり、MIは、0.38であった。

【0115】

製造例10：原料の投入速度を異に調節したこと以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。製造された樹脂の密度は、 0.9364 g/cm^3 であり、MIは、0.48であった。

【0116】

製造例11：密度が 0.9362 g/cm^3 であり、同一条件で測定されたMIが0.43であること以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。

【0117】

製造例12：密度が 0.9363 g/cm^3 であり、同一条件で測定されたMIが0.

10

20

30

40

50

26であること以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。

【0118】

製造例13：密度が0.9362 g/cm³であり、同一条件で測定されたMIが0.44であること以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。

【0119】

製造例14：密度が0.9363 g/cm³であり、同一条件で測定されたMIが0.39であること以外は、製造例2と同一に樹脂を製造した。

【0120】

実施例

各製造例で製造された試料に対して、前記方法によってタイ分子の含量、絡み合い分子量及び超高分子量成分の含量を測定した。それとは別に、上記各製造例で製造された試料に対して、FNCTで測定された環境応力亀裂抵抗性を測定した。その結果は表3の通りである。

【0121】

【表3】

実施例	タイ分子の含量 (%)	Me (g/mol)	超高分子量成分の含量 (%)	FNCT (時間)	備考
1	12.2	1400	10.2	6500	優秀
2	12.4	13900	2.8	2310	優秀
3	10.6	19500	2.4	376	悪い
4	9.6	36700	2.0	59	悪い
5	11.3	15800	3.7	2000	優秀
6	8.2	11700	5.2	1710	多少優秀
7	9.5	35900	1.2	244	悪い
8	9.8	28200	1.2	285	悪い
9	9.5	23300	1.6	416	多少悪い
10	10.2	25100	1.3	114	悪い
11	11.0	23800	1.8	138	悪い
12	11.2	12500	2.8	1534	多少優秀
13	10.6	25300	1.6	155	悪い
14	11.8	22800	1.4	168	悪い

【0122】

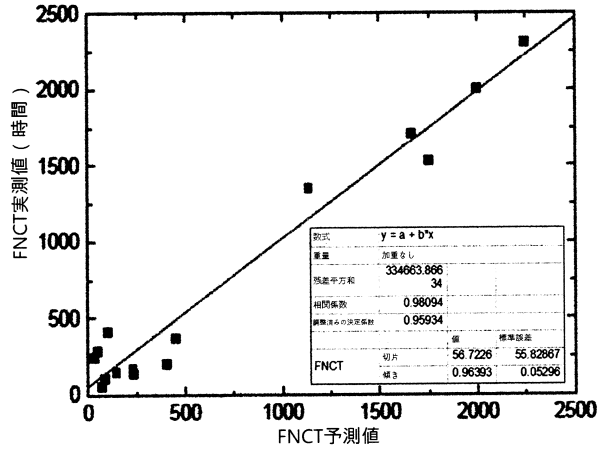
前記表3を参照すると、本出願で規定した前記条件のうち少なくとも2個以上の条件を満足する場合、長期耐久性に優れた暖房管用容高分子を設計し得ることが分かる。

10

20

30

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 パク、チョン - サン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 キム、チュン - ス
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ユ、ヨン - ソク
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ホン、テ - シク
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 イ、ミョン - ハン
大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 福田 裕司

- (56)参考文献 特開昭63-308049(JP,A)
特開2004-169037(JP,A)
特表2019-529950(JP,A)
特表2017-516880(JP,A)
Amirpouyan Sardashti, Methodologies for Obtaining Reliable Indicators for the Environmental Stress Cracking Resistance of Polyethylene, A thesis for the degree of Doctor of Philosophy, University of Waterloo, 2014年, pp.1-247
Mitsuhiro Aiba et al., Effect of ultra-high molecular weight species in high-density polyethylenes on the resistance to creep failure by a surface active agent, Polymer Degradation and Stability, 1998年, Vol.61, pp.1-8
Ali Adib et al., The Effect of Microstructure on the Slow Crack Growth Resistance in Polyethylene Resins, Polymer Engineering and Science, 2015年, 2015, pp.1018-1023
J.Cazenave et al., Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance, Polymer, Vol.47, 2006年, pp.3904-3914
Joy J.Cheng et al., Chain Entanglements and Mechanical Behavior of High Density Polyethylene, Journal of Engineering Materials and Technology, 2010年01月, Vol.132, pp.011016-1 - 011016-7
Roland Seguela, Critical Review of the Molecular Topology of Semicrystalline Polymers: The Origin and Assessment of Intercrystalline Tie Molecules and Chain Entanglements, J.Polym.Sci. Part B: Polym.Phys., 2005年, Vol.43, pp.1729-1748
綾 哲也 他, 石油樹脂のブレンドによるポリオレフィンの非晶構造制御と力学物性, 高分子論文集, Vol.62, No.12, 579-584頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 1 N 1 7 / 0 0
G 0 1 N 3 / 0 0