

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2009-0077017 (43) 공개일자 2009년07월13일
(51) Int. Cl. <i>C08L 23/04</i> (2006.01) <i>C08L 23/06</i> (2006.01) <i>C08L 23/02</i> (2006.01) <i>C08J 5/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2009-7011364 (22) 출원일자 2007년11월21일 심사청구일자 2009년06월02일 (85) 번역문제출일자 2009년06월02일 (86) 국제출원번호 PCT/EP2007/010092 (87) 국제공개번호 WO 2008/064809 국제공개일자 2008년06월05일 (30) 우선권주장 06024952. 2006년12월01일 유럽특허청(EPO)(EP)		(71) 출원인 보레알리스 테크놀로지 오와이. 핀란드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330 (72) 발명자 팔트뢰프, 마그너스 스웨덴, 에스-426 71 바스트라 프롤룬다 마르드가 탄 23 요한슨, 솔베이그 스웨덴, 에스-444 47 스테넨그선드 하글린게바겐 1 (뒷면에 계속) (74) 대리인 손민

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 단일-위치 축매로 제조된 파이프용 멀티모달 폴리에틸렌 수지

(57) 요약

본 발명은 하기 a 및 b를 함유하는 폴리에틸렌 기본 수지를 포함하는, 폴리에틸렌 조성물, 및 이러한 조성물의 제조 방법, 및 이러한 조성물로부터 제조된 파이프에 관한 것이다:

a. 분획 (A)로서 에틸렌 공중합체, 및

b. 분획 (B)로서 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체,

분획 (A)는 분획 (B)보다 분자량이 더 낮으며,

여기에서, 폴리에틸렌 기본 수지는 단일-위치 축매(SSC)가 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나의 중합에 사용되는 중합 공정으로 얻을 수 있으며,

(i) 상기 기본 수지는 밀도가 940 kg/m³ 이하이고,

(ii) 상기 기본 수지는 MFR₂가 190 °C/2.16 kg에서 0.01 내지 10 g/10 min 이며,

(iii) 상기 조성물의 굴곡 탄성률은 300 내지 820 MPa이다.

(72) 발명자

하그스트란드, 페르-올라

스웨덴, 에스-444 46 스테닝그선드 트롤스란테바겐
7

올손, 수네

스웨덴, 에스-444 95 오드스말 스텐고드스바겐 3

특허청구의 범위

청구항 1

a. 분획 (A)로서 에틸렌 공중합체, 및

b. 분획 (B)로서 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체를 함유하는 폴리에틸렌 기본 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로서,

분획 (A)는 분획 (B)보다 분자량이 더 낮으며,

여기에서, 상기 폴리에틸렌 기본 수지는 단일-위치 촉매(SSC)가 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나의 중합에 사용되는 중합 공정으로 얻을 수 있으며, 상기 기본 수지는

(i) 밀도가 940 kg/m^3 이하이고,

(ii) MFR_2 가 $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ 에서 0.01 내지 $10 \text{ g}/10 \text{ min}$ 이며,

또한 상기 조성물은

(iii) 굴곡 탄성률이 300 내지 820 MPa 임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 조성물이 ISO 179에 따라 측정시, 0°C 에서 적어도 10 kJ/m^2 의 샤르피 충격 강도를 가지는 것인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 조성물이 ISO 13477에 따라 측정시, RCP-S4 테스트에서 $+2^\circ\text{C}$ 또는 그 이하의 임계온도를 가지는 것인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 4

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 조성물이 80°C 및 5.4 MPa 에서의 ISO 13479에 따른 파이프 노치 테스트에서 적어도 165 시간의 느린 균열 전파 값을 가지는 것인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 5

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 조성물이 ISO / TR 9080에 따라 측정시, 적어도 6.3의 MRS 등급을 가지는 것인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 6

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리에틸렌 기본수지의 분자량 분포가 5 내지 25인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 7

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분획 (A)가 에틸렌과 C_4 내지 C_{20} 알파-올레핀 공단량체의 공중합체인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 8

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분획 (A)는 밀도가 920 내지 962 kg/m^3 인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 9

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 분획 (A)는 용융흐름속도($190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$) MFR_2 가 10 내지 $300 \text{ g}/10 \text{ min}$ 인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 10

전술하는 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에틸렌 수지의 분획 (A)와 분획 (B)의 중량비가 60 : 40 내지 40 : 60인 폴리에틸렌 조성물.

청구항 11

a. 분획 (A)로서 에틸렌 공중합체, 및

b. 분획 (B)로서 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체를 함유하는 폴리에틸렌 기본 수지를 포함하는, 폴리에틸렌 조성물의 제조방법으로,

분획 (A)는 분획 (B)보다 분자량이 더 낮으며,

여기에서, 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나의 중합에서 단일-위치 촉매(SSC)가 사용되며, 생산된 상기 기본 수지는,

(i) 밀도가 940 kg/m³ 이하이고,

(ii) MFR₂가 190 °C/2.16 kg에서 0.01 내지 10 g/10 min 이며,

또한 상기 조성물은

(iii) 굴곡 탄성률이 300 내지 820 MPa 임을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌 조성물로 제조된 파이프.

청구항 13

파이프의 제조를 위한 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 폴리에틸렌 조성물의 용도.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 단일-위치 촉매(SSC)의 존재하에 중합 공정에 의해 제조된 폴리에틸렌 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 파이프의 제조를 위한 상기 폴리에틸렌 조성물의 용도 및 파이프, 특히 상기 폴리에틸렌 조성물로 제조된 내압(pressure) 파이프에 관한 것이다.

배경기술

<2> 파이프, 특히 내압 파이프는 식수, 하수, 다른 산업적 용도, 기체 등의 수송과 같은 다양한 분야에서 이용된다.

<3> 중합체의 강도를 기준으로, 가압 시스템을 위한 폴리에틸렌 파이프는 PE63, PE80 또는 PE100과 같이 다른 카테고리 분류될 수 있다. 숫자가 높을수록, 높은 압력 하에서 더 긴 수명을 갖는다.

<4> 현재, 내압 파이프를 위한 가장 좋은 폴리에틸렌 수지는 지글러-나타 촉매하의 다단계 공정에 의해 제조된다. 이러한 폴리에틸렌 수지의 밀도는 제조된 파이프의 높은 내압 저항성을 위하여 높다. 그러나 높은 밀도는 높은 강성을 주며, 이것은 예를 들어 파이프를 설치할 때에 단점이 된다.

<5> 80년대 말에, 카민스키 등(Kaminsky et al.)은 단일-위치 촉매로 메탈로센 촉매 유형을 제시하였다. 메탈로센 촉매에 대한 집중적인 연구를 해왔지만 메탈로센 촉매에 의해 제조된 폴리올레핀 수지의 시장성은 여전히 낮다. 단일-위치 수지가 도입된 주 분야는 예를 들어 WO 03/066699에 개시되어 있는 바와 같은, 필름이나 압출 코팅이다. 본원에 기재된 필름은 우수한 기계적 성질과 뛰어난 밀폐성(sealability)을 가진다.

<6> 그러나, 단일-위치 촉매의 촉매 활성은 보통이며, 중간 내지 낮은 밀도영역에서 가장 높은 활성에 도달되는 것으로 알려져 있다.

<7> 통상적인 지글러-나타 촉매로 제조된 멀티모달 폴리올레핀 수지로 PE80 요건을 만족하기 위해서, 밀도는 적어도 940 kg/m³ 이어야 하며, PE100 요건을 만족하기 위해서는, 밀도가 945 kg/m³ 이상은 되어야 한다. 예를 들어 WO

02/34829에 기재된 바와 같이 현재의 상황에서 단일-위치 촉매로 제조된 내압 파이프 수지도 또한 940 kg/m^3 보다 높은 밀도를 가진다. 이러한 높은 밀도의 수지를 사용한 결과 이로부터 생성된 파이프의 유연성은 다소 낮다.

<8> 또한, 내압 파이프의 제조를 위하여, 사용되는 폴리에틸렌 조성물이 적합한 용융흐름속도(MFR)와 분자량 분포(MWD)를 가질 필요가 있으며, 이는 압출 과정 동안 조성물의 좋은 가공성을 보장하기 위함이다.

<9> 따라서, 본 발명의 목적은 양호한 가공성을 가지는 동시에, 쉽게 다루기에 충분한 유연성이 있고 PE63 또는 그 이상의 내압 등급 요건을 만족하는 파이프, 특히 내압 파이프의 제조를 위한 폴리에틸렌 조성물을 제공하는 것이다.

<10> 놀랍게도, 상기의 폴리에틸렌 조성물은 단일-위치 촉매가 그 제조에 사용되고, 상기 조성물의 기본 수지가 940 kg/m^3 이하의 밀도를 갖는 경우에 제공될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

<11>

발명의 상세한 설명

<12> 그러므로, 본 발명은

<13> a. 분획 (A)로서 에틸렌 공중합체, 및

<14> b. 분획 (B)로서 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체를 함유하는 폴리에틸렌 기본 수지를 포함하는 폴리에틸렌 조성물로서,

<15> 분획 (A)는 분획 (B)보다 분자량이 더 낮으며,

<16> 여기에서, 상기 폴리에틸렌 기본 수지는 단일-위치 촉매(SSC)가 분획 (A) 및 (B) 중 적어도 하나의 중합에 사용되는 중합 공정으로 얻을 수 있으며, 상기 기본 수지는

<17> (i) 밀도가 940 kg/m^3 이하이고,

<18> (ii) MFR_2 가 $190^\circ\text{C}/2.16 \text{ kg}$ 에서 0.01 내지 $10 \text{ g}/10 \text{ min}$ 이며,

<19> 또한 상기 조성물은

<20> (iii) 굴곡 탄성률이 300 내지 820 MPa 임을 특징으로 하는 폴리에틸렌 조성물을 제공한다.

<21> 하기에서 기술하듯이, 본 발명은 높은 내압 저항성의 요건을 만족하면서 더 유연한 파이프의 제조를 가능하게 한다.

<22> 따라서, 예를 들어, 본 발명의 조성물은 더 쉽게 굽혀져서 더 쉽게 롤로 감기는, 더욱 유연한 파이프를 제조하게 한다. 이는 파이프의 설치가 훨씬 간단해지는 이점을 제공한다.

<23> 이와 동시에, 상기 파이프가 통상적으로 더 높은 밀도의 폴리에틸렌 조성물로 제조된 파이프만이 사용될 수 있었던 분야에서도 사용될 수 있도록, 훨씬 개선된 내압 저항성이 얻어진다.

<24> 용어 "기본 수지(base resin)"는 일반적으로 전체 조성물의 적어도 90 중량%를 차지하는, 본 발명에 따른 폴리에틸렌 조성물 내의 전체 중합체 성분을 나타낸다. 바람직하게는, 기본 수지는 분획 (A)와 분획 (B)로 구성되며, 선택적으로 전체 기본 수지의 20 중량%까지, 바람직하게는, 10 중량%까지, 더욱 바람직하게는 5 중량%까지의 전중합체 분획을 더 포함한다.

<25> 본 발명의 폴리에틸렌 조성물에 포함된 기본 수지의 밀도는 ISO 1183에 따라 측정시, 중간 범위, 즉 940 kg/m^3 이하, 바람직하게는 910 내지 940 kg/m^3 이하, 더욱 바람직하게는 915 내지 940 kg/m^3 이하, 가장 바람직하게는 920 내지 939 kg/m^3 이하의 범위를 갖는다.

<26> 통상적인 수지에 비하여 기본 수지의 5 내지 10 kg/m^3 단위의 더 낮은 밀도에도 불구하고, 본 발명의 조성물로 만들어진 파이프는 높은 내압 등급을 만족한다.

<27> 용융흐름속도(MFR)와 흐름속도비율(FRR)은 폴리에틸렌 기본 수지의 중요한 성질이며, 이는 MFR과 FRR이 유동성과 그에 따른 중합체의 가공성의 지표이기 때문이다. 용융흐름속도가 높을수록, 중합체의 점성은 더 낮아진다. MFR은 ISO 1133에 따라 측정되며, $\text{g}/10 \text{ min}$ 으로 나타내고, 190°C 의 온도와 2.16 kg (MFR₂; ISO 1133), 5.0 kg

(MFR₅; ISO 1133) 또는 21.6 kg(MFR₂₁; ISO 1133)과 같이 다른 하중에서 측정된다. 흐름속도비율, FRR은 MFR_{중량1}과 MFR_{중량2}의 비율, 즉 FRR_{21/5}는 MFR₂₁과 MFR₅의 비율이다.

- <28> 본 발명에서, 폴리에틸렌 기본 수지는 바람직하게는 0.01 내지 5.0 g/10 min, 더욱 바람직하게는 0.02 내지 1.0 g/10 min, 가장 바람직하게는 0.10 내지 0.50 g/10 min의 MFR₂를 갖는다.
- <29> 탄성계수(E-modulus)는 ISO 527에 따라 측정된다. 본 발명에 따른 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는 400 내지 900 MPa, 더욱 바람직하게는 425 내지 850 MPa, 가장 바람직하게는 450 내지 800 MPa의 탄성계수를 갖는다.
- <30> 더 나아가, 폴리에틸렌 조성물의 굴곡탄성률(flexural modulus)은 바람직하게는 400 내지 800 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 450 내지 700 MPa, 가장 바람직하게는 450 내지 650 MPa이다.
- <31> 낮은 온도에서의 샤르피 충격 시험은 충격 강인성을 평가하며, 이에 의하여 급격한 균열 전파(RCP)에 대한 저항성을 평가하는 방법을 제공한다.
- <32> 본 발명의 바람직한 구현예에서, 상기 폴리에틸렌 조성물은 ISO 179에 따라 측정시, 0 °C에서 적어도 8 kJ/m², 더욱 바람직하게는 적어도 10 kJ/m²의 샤르피 충격 강도를 갖는다.
- <33> 폴리에틸렌 조성물의 급격한 균열 전파 저항성은 또한 S4(Small Scale Steady State)라 불리는 방법에 의해 측정될 수 있으며, 이 방법은 런던의 임페리얼 컬리지에서 개발되었고, ISO 13477:1977(E)에 개시되어 있다. 본 발명의 파이프는 바람직하게는 +2 °C 또는 그 미만, 더욱 바람직하게는 +1 °C 또는 그 미만의 임계온도, 즉 RCP-S4 값을 갖는다.
- <34> 느린 균열 전파 저항성은 ISO 13479:1977에 따라 노치된 파이프가 특정 온도에서 고장이 발생하기 전까지 특정 압력을 견디는 시간으로 측정될 수 있다.
- <35> 본 발명에 따른 파이프의 폴리에틸렌 조성물은 ISO 1167에 따라, 5.4 MPa의 원주응력(hoop stress)과 80 °C에서, 바람직하게는 적어도 165 시간, 더욱 바람직하게는 적어도 500 시간, 더욱더 바람직하게는 적어도 1000 시간, 가장 바람직하게는 적어도 4000 시간의 느린 균열 전파 저항성을 갖는다.
- <36> 더 중요한 파이프 특성은 설계 응력 등급이며, 이는 파이프가 고장 없이 50년을 견디도록 디자인된 원주 응력이 고, 다른 온도에서 ISO/TR 9080에 따라 최소 요구 강도(MRS)에 의해 측정된다. 따라서, MRS 8.0은 20 °C에서 50년간 8.0 MPa 게이지의 원주응력을 견디는 파이프임을 의미하며, 비슷하게 MRS 10.0은 20 °C에서 50년간 10 MPa 게이지의 원주응력을 견디는 것임을 의미한다.
- <37> 본 발명에 따른 파이프의 폴리에틸렌 조성물은 바람직하게는 적어도 6.3, 더욱 바람직하게는 적어도 8.0, 가장 바람직하게는 10.0의 MRS 등급을 가진다.
- <38> 전단담화지수(SHI)는 상이한 전단응력에서의 폴리에틸렌 기본 수지의 점도 비율이며, 이는 분자량 분포(MWD)의 넓이 측정법으로서 알맞다. 본 발명에서는, 5 kPa 및 300 kPa 뿐만 아니라 2.7 kPa 및 210 kPa 에서의 전단응력이 폴리에틸렌 기본 수지의 SHI를 측정하기 위하여 사용된다. 정의와 측정 조건은 WO 00/22040의 8 페이지의 29번째 줄 내지 11 페이지 25번째 줄에 상세히 설명되어 있다.
- <39> 폴리에틸렌 기본 수지는 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하의 SHI_(2.7/210)를 가진다. SHI_(2.7/210)의 범위는 1 내지 20 이하인 것이 바람직하다.
- <40> 또한, SHI_(5/300)은 35 이하, 더욱 바람직하게는 30 이하, 가장 바람직하게는 25 이하인 것이 바람직하다. SHI_(5/300)의 범위는 5 내지 35 이하인 것이 바람직하다.
- <41> 본 발명의 폴리에틸렌 조성물과, 또한 이로부터 제조된 파이프는 상기에서 정의된 특징 중의 하나를 특징으로 하는 것이 아니라, 청구항 제1항의 정의대로 모든 특징들이 조합된 것을 특징으로 하는 점에 주의하여야 한다. 특징들의 특이한 조합에 의하여 특히 유연성, 가공성, 내압 성능, 충격 강도, 느린 균열 및 급격한 균열 전파 저항성과 관련하여 뛰어난 성능을 가지는 파이프용 중합체 조성물을 얻는 것이 가능하다.
- <42> 더 나아가, 파이프 적용을 위해 의도된 폴리에틸렌 조성물의 양호한 가공성의 중요성을 지적하는 것이 중요하다. 높은 분자량이, 좋은 내압 저항성과 낮은 크리프(creep)를 만족시키기 위하여 요구된다. 개선된 가공성은 멀티모달 디자인에 의해 이루어진다. 이는 더 용이한 가공성을 주는 적어도 하나의 저분자량 분획과, 기계적 강도에 기여하는 고분자량을 가지는 하나의 분획이 본 발명의 파이프용 조성물에 존재한다는 것을 의미한다.

- <43> 일반적으로, 다른 중합 조건하에 제조되어 분획별 상이한 중량 평균 분자량을 가지게 되는, 적어도 두 개의 폴리에틸렌 분획을 포함하는 폴리에틸렌 조성물은 "멀티모달(multimodal)"이라 일컬어진다. 접두사 "멀티"는 조성물을 이루는 다른 중합체 분획의 수에 관한 것이다. 따라서, 예를 들어, 오직 두 개의 분획만으로 이루어진 조성물은 "바이모달(bimodal)"이라 불리운다.
- <44> 이러한 멀티모달 폴리에틸렌의, 분자량 분포 곡선의 형태, 즉 그것의 분자량 함수로서 중합체 중량 분획의 그래프 형태는, 두 개 또는 그 이상의 최대점을 보이거나 또는 최소한 개별 분획을 위한 곡선과 비교하여 뚜렷하게 넓어진다.
- <45> 예를 들어, 만일 중합체가 일련으로 결합된 반응기를 이용하고 각 반응기마다 다른 조건을 사용하여 순차적인 다단계 공정으로 제조된다면, 상이한 반응기 내에서 제조된 중합체 분획은 각각 그들 고유의 분자량 분포와 중량 평균 분자량을 가질 것이다. 이러한 중합체의 분자량 분포곡선이 기록되어질 때, 이들 분획으로부터의 개별적인 곡선은 전체 수득된 중합체 생성물을 위한 분자량 분포 곡선으로 포개어져, 일반적으로 두 개 또는 그 이상의 뚜렷한 최대점을 가지는 곡선을 얻게 된다.
- <46> 본 발명 조성물의 폴리에틸렌 기본 수지는 멀티모달-, 또는 바람직하게는 바이모달 폴리에틸렌 수지이며, 이는 적어도 두 개의 폴리에틸렌 분획 (A)와 (B)를 포함하며, 상기에서 분획 (A)는 분획 (B)보다 더 낮은 분자량을 가진다. 여기에서 사용되는 분자량이라는 용어는 중량평균분자량 M_w 로 정의된다.
- <47> 본 발명의 폴리에틸렌 기본 수지는 중량평균분자량 M_w 와 수평균분자량 M_n 의 비율로서 정의된, 바람직하게는 5 내지 25, 더욱 바람직하게는 5 내지 20, 가장 바람직하게는 5 내지 15의 분자량 분포(MWD)를 가진다.
- <48> 본 발명의 폴리에틸렌 기본 수지와 같은 멀티모달, 특히 바이모달 올레핀 중합체를 제조하기 위하여는, 전적으로 참고 목적으로 도입된 EP 517 868에 개시된 바와 같이 일련으로 결합된 두 개 또는 그 이상의 반응기 또는 구역이 사용될 수 있다는 점이 이미 알려져 있다.
- <49> 바람직하게 주 중합 단계는 슬러리 중합/가스-상 중합의 결합으로 수행된다. 슬러리 중합은 바람직하게는 소위 루프 반응기 내에서 수행된다. 선택적으로 그리고 유리하게는, 주 중합 단계는 가장 바람직하게 전체 중합체의 1 내지 5 중량%가 제조되는 전중합을 선행시킬 수 있다. 전중합체는 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다.
- <50> 전중합이 일어나는 이 경우에, 바람직하게는 모든 촉매가 첫번째 전중합 반응기 내로 넣어지고 전중합은 슬러리 중합으로 수행된다. 이러한 중합은 다음 반응기 내에서 더욱 미세한 입자가 제조되고 결국에는 보다 균질한 생성물을 얻게 한다. 일반적으로, 이러한 기술은 촉매의 도움에 의한 중합, 본 발명에서는 단일-위치 촉매의 도움에 의한 중합을 통해 멀티모달 중합체의 혼합물을 만들게 한다.
- <51> 본 발명의 실시예에서 사용되는 단일-위치 촉매는 EP 1 462 464의 실시예 5의 촉매 3에 기재되어 있다.
- <52> 본 발명 중합체 조성물의 기본 수지를 제조하기 위한 본 발명의 공정에서, 적어도 분획 (A) 또는 분획 (B)는 단일-위치 촉매의 존재 하에 중합 반응으로 제조된다. 예를 들어, 분획 (A), 또는 택일적으로 분획 (B)는 단일-위치 촉매의 존재 하에 생성될 수 있고, 분획 (B), 또는 택일적으로 분획 (A)는 지글러-나타 촉매의 존재 하에 제조될 수 있다.
- <53> 그러나, 분획 (A)와 분획 (B) 모두가 단일-위치 촉매 존재하에서 제조되는 것이 바람직하다.
- <54> 더 나아가, 분획 (A)와 분획 (B)가 동일한 단일-위치 촉매 하에서 중합되는 것이 바람직하다.
- <55> 본 발명의 폴리에틸렌 기본 수지의 제조에 있어, 분획 (A)는 수소, 단량체 및 공단량체의 농도, 온도, 압력 등의 특정 조건하에 루프 반응기에서 제조되는 것이 바람직하다.
- <56> 또한, 분획 (B)는 가스-상 반응기 내에서 제조되는 것이 바람직하다.
- <57> 더 나아가, 바람직하게는, 중합 후에 촉매를 포함하는 분획 (A)는 분획 (B)가 다른 조건하에서 제조되는 반응기, 바람직하게는 가스-상 반응기로 옮겨진다.
- <58> 수득된 최종 생성물은 두 개의 주 반응기로부터의 중합체와 선택적으로 전중합체 분획의 밀접하게 결합된 혼합물로 이루어지며, 이들 중합체들의 다른 분자량 분포 곡선은 넓은 최대점 또는 두 개의 최대점을 가지는 분자량 분포 곡선을 함께 형성한다. 즉, 최종 생성물은 바이모달 중합체 혼합물이다.

- <59> 이렇게 하여 얻어진 반응 조건에 따른 유연성 때문에, 중합은 전중합 반응기/루프 반응기/가스-상 반응기 내에서 수행되는 것이 가장 바람직하다. 바람직하게는, 상기 바람직한 세 단계 방법에서 중합 조건은 분획 (A)가 1 단계, 바람직하게는 두번째 반응기에서 제조되고, 반면에 분획 (B)는 다른 단계, 바람직하게는 세번째 반응기에서 제조되도록 선택된다. 그러나, 이들 단계의 순서는 바뀔 수도 있다.
- <60> 본 발명에서 전중합은 바람직하게는 40 내지 70 °C, 더욱 바람직하게는 50 내지 65 °C의 온도, 바람직하게는 50 내지 70 기압, 더욱 바람직하게는 55 내지 65 기압의 압력에서 행해지는 것이 좋다.
- <61> 두 번째 반응기에서 중합 온도는 바람직하게는 60 내지 100 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 90 °C이고, 압력은 바람직하게는 40 내지 70 기압, 더욱 바람직하게는 50 내지 60 기압인 것이 좋다.
- <62> 세 번째 반응기의 온도는 바람직하게는 60 내지 105 °C, 더욱 바람직하게는 70 내지 90 °C이고, 압력은 바람직하게는 10 내지 40 기압, 더욱 바람직하게는 15 내지 20 기압이다.
- <63> 분획 (A)와 분획 (B)의 중량비는 바람직하게는 60 : 40 내지 40 : 60, 더욱 바람직하게는 55 : 45 내지 45 : 55이다.
- <64> 본 발명에서 분획 (A)는 에틸렌 공중합체이고, 분획 (B)는 에틸렌 단일중합체 또는 공중합체일 수 있다. 분획 (B)는 에틸렌 공중합체인 것이 바람직하다.
- <65> 양 쪽 분획에 사용되는 공단량체는 동일하거나 상이할 수 있다.
- <66> 공단량체로 4 내지 20개의 탄소 원자를 가진 다양한 알파-올레핀이 사용될 수 있으나 공단량체는 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데켄 및 1-에이코센으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 구현예로서, 공단량체는 1-부텐 및/또는 1-헥센이다.
- <67> 바람직하게, 분획 (B)는 에틸렌 공중합체이고, 사용되는 공단량체는 4 또는, 더욱 바람직하게는 6, 또는 그 이상의 탄소원자를 가진 알파-올레핀이고, 더욱 바람직하게는 1-헥센 또는 1-옥텐이다.
- <68> 분획 (A)와 분획 (B) 중 적어도 어느 하나는 에틸렌과 둘 또는 그 이상의 다른 공단량체 단위로 구성될 수 있으며, 예를 들면 삼중합체로 구성될 수 있다.
- <69> 본 발명의 조성물이 삼원중합체를 포함하면, 바람직하게는 이는 에틸렌과 C₄ 내지 C₁₂ 알파-올레핀 공단량체의 삼원중합체이고, 바람직하게 삼원중합체는 분획 (B)이다.
- <70> 분획 (A)에 사용되는 공단량체의 양은 바람직하게는 0.1 내지 3.0 몰%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 2.0 몰%, 가장 바람직하게는 0.5 내지 1.5 몰% 이다.
- <71> 분획 (B)에 사용되는 공단량체의 양은 바람직하게는 0.1 내지 2.0 몰%, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.5 몰%, 가장 바람직하게는 0.2 내지 1.0 몰% 이다.
- <72> 더 나아가, 분획 (A)의 밀도는 바람직하게는 920 내지 962 kg/m³, 더욱 바람직하게는 925 내지 945 kg/m³, 가장 바람직하게는 925 내지 940 kg/m³ 이다.
- <73> 또한, 분획 (A)의 용융흐름속도 MFR₂ (190 °C/2.16 kg)는 바람직하게는 10 내지 300 g/10 min, 더욱 바람직하게는 50 내지 140 g/10 min 이다.
- <74> 본 발명의 폴리에틸렌 조성물은 또한 가공 보조제, 향산화제, 안료, UV-안정제 등과 같은 첨가제를 포함할 수 있다. 일반적으로, 이들 첨가제의 양은 전체 조성물기준 10 중량% 또는 그 미만이다.
- <75> 본 발명은 또한 파이프, 특히 내압 파이프의 제조를 위한 이러한 조성물의 용도뿐만 아니라, 상기에서 기술한 폴리에틸렌 조성물을 포함하는 파이프, 특히 내압 파이프에 관한 것이다.
- <76> 본 발명의 파이프는 어떠한 통상적인 방법에 의해서도 제조될 수 있으며, 바람직하게는 압출기 내에서의 폴리올레핀 조성물의 압출에 의해 제조될 수 있다. 이는 당업자에게 잘 알려진 기술이다.
- <77> 본 발명의 파이프는 높은 유연성뿐만 아니라 좋은 응력 저항성을 보인다.

실시예

- <78> 1. 측정방법 및 실시예

- <79> 용융흐름속도(MFR)
- <80> MFR은 ISO 1133 에 따라 측정되며, g/10 min으로 나타낸다. 폴리에틸렌 수지에 대하여는 190 °C의 온도가 적용된다. MFR은 2.16 kg(MFR₂), 5 kg(MFR₅) 또는 21.6 kg(MFR₂₁)과 같은 다른 하중에서 측정된다.
- <81> 분자량
- <82> 중량평균분자량 M_w 과 분자량분포($MWD = M_w/M_n$, 여기에서 M_n 은 수평균분자량이고 M_w 는 중량평균분자량임)는 ISO 1014-4:2003에 기초하여 측정된다. 워터스 150CV 플러스 기기가 워터스사(Waters)의 컬럼 3×HT&E 스티라겔(styragel)(디비닐벤젠)과 용매로서 트리클로로벤젠(TCB)을 가지고 140 °C에서 사용되었다. 상기 컬럼 세트는 좁은 MWD PS 표준을 가진 보편적인 보정을 이용하여 보정되었다(PS에 대하여 마크 하우윙스(Mark Houwings) 상수 K: 9.54×10^{-5} 및 a: 0.725, PE에 대하여 K: 3.92×10^{-4} 및 a: 0.725). 각각이 "모집단"의 정반대에 의해 영향을 받기 때문에, M_w 와 M_n 의 비율은 상기 분포의 넓이의 측정법이다.
- <83> 급격한 균열 전파(S4)
- <84> 파이프의 급격한 균열 전파(RCP) 저항성은 ISO 13477(E)에 따라 측정된다. RCP-S4 방법에 따라, 파이프는 직경의 7배보다 짧지 않은 축 길이를 가지는 것으로 테스트 된다. 파이프의 외부 직경은 대략 110 mm 또는 그 이상이고 이의 벽 두께는 대략 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 주위 압력(대기압) 하에 있는 동안, 파이프는 내부로 가압되고 파이프 내의 내압은 0.5 MPa 정압의 압력에서 일정하게 유지된다. 파이프 및 이를 둘러싼 설비는 소정의 온도로 자동 온도 조절된다. 다수의 디스크가 테스트 도중 감압을 방지하기 위하여 파이프 내부 샤프트 상에 설치되었다. 나이프 발사물이, 윤곽이 뚜렷한 형태로, 급속하게 퍼지는 축 방향 균열을 시작시키기 위하여 소위 개시 영역 내 그것의 말단 가까이 파이프를 향하여 발사된다. 개시 영역은 파이프의 불필요한 변형을 피하기 위하여 받침대를 구비하고 있다. 테스트 설비는 균열 개시가 수반되는 물질 내에서 일어나고, 다수의 테스트가 다양한 온도에서 수행되는 방식으로 조정된다. 4.5 직경의 전체 길이를 가지는 측정 영역 내 축방향의 균열의 길이가 각 테스트 별로 측정되고, 정해진 테스트 온도에 대해 도시된다. 균열의 길이가 4 직경을 초과하면, 균열은 전파된 것으로 평가된다. 파이프가 주어진 온도에서 테스트를 통과하면, 온도는 파이프가 더 이상 테스트를 통과하지 않는 온도($T_{critical}$)에 도달할 때까지 지속적으로 낮춰진다.
- <85> 노치되지 않은 파이프(un-notched pipes)의 내압 테스트
- <86> 노치되지 않은 32 mm 파이프의 내압 테스트는 ISO 1167에 따라 수행된다. 고장 시간이 시간 단위로 측정된다.
- <87> 노치된 파이프의 내압 테스트
- <88> 노치된 110 mm 파이프의 내압 테스트는 ISO 13479에 따라 수행된다.
- <89> 샤르피 노치 충격 테스트
- <90> 충격 강도는 비계기식 ISO 179-1 또는 계기식 ISO 179-2에 따라 샤르피 충격 강도로 측정된다.
- <91> 굴곡 탄성률
- <92> 굴곡 탄성률은 2 mm/min의 일정한 속도에서 ISO 178에 따라 측정된다.
- <93> E-탄성률
- <94> 탄성계수는 1 mm/min의 일정한 속도에서 ISO 527-2(테스트 표본 1B)에 따라 측정된다.
- <95> 유동학적 파라미터(Rheological parameters)
- <96> 진단담화지수(SHI) 및 점도와 같은 유동학적 파라미터는 유량계, 바람직하게는 안톤-파르(Anton-paar)사의 피시카 엠씨알 300 유량계(Physica MCR 300 Rheometer)를 사용하여 측정한다. 정의와 측정 조건은 WO 00/22040의 8 페이지 29번째 줄 내지 11 페이지 25번째 줄에 상세하게 기술되어 있다.
- <97> 실시예
- <98> 실시예 1
- <99> 50 dm³ 루프 반응기 내에 32 kg/h의 프로판과, 8.3 g/h의 수소 및 에틸렌을 넣었다. 작동 온도는 60 °C이었고,

작동 압력은 61 기압이었다.

- <100> 반응기 밖으로 슬러리를 꺼내고 500 dm³ 루프 반응기로 옮겼다. 반응기는 85 ℃와 58 bar의 압력으로 작동된다. EP 1 462 464에 기재된 바와 같이 제조된 단일-위치 촉매를 29 g/min의 속도로 상기 루프 반응기 내로 지속적으로 주입하였다. 추가적인 에틸렌, 1-부텐, 프로판 희석액과 수소를 상기 반응기 내로 지속적으로 주입하여, 중합체의 제조 속도는 35 kg/h이었고 중합체의 MFR₂는 110 g/10 min이었으며, 중합체의 밀도는 939 kg/m³이었다.
- <101> 슬러리는 지속적으로 반응기로부터 꺼내져서 중합체로부터 탄화수소가 제거되는 플래시 단계로 옮겨졌다. 그런 다음, 중합체는 중합이 계속되는 가스상 반응기 내로 옮겨졌다. 상기 반응기는 80 ℃의 온도와 20 bar의 압력에서 작동되었다. 중합체의 제조속도가 34 kg/h인 조건을 얻기 위하여, 에틸렌, 수소 및 1-헥센이 반응기로 주입되었다. 촉매의 생산성은 2.4 kg/g 촉매이었다.
- <102> 슬러리 반응기(반응기 2)와 가스상 반응기(반응기 3)에서 제조된 중합체 양의 비율은 51 : 49 이었다.
- <103> 중합체는 그 다음 1500 ppm의 스테아르산 칼슘 및 300 ppm의 이르가녹스 B225와 함께 혼합되었다. 최종 화합물은 937 kg/m³의 밀도와 9.1의 MWD를 가졌다.
- <104> 혼합된 물질은 그 다음 대략 110 mm의 외부 직경과, 각기 10 mm 및 32 mm, 그리고 3 mm의 두께를 갖는 파이프로 압출되었다.
- <105> 중합 조건, 수지/조성물 및 이로부터 제조된 파이프에 대한 데이터는 표 1에 나타내었다.
- <106> 비교예 1
- <107> 파이프 수지는 실시예 1에서 기술한 바와 같이, 전중합 루프-반응기, 뒤이어 첫번째 루프-반응기와 그 다음의 가스-상 반응기에서 세 단계의 공정에 의하여 제조되었다. 분할 비율은 2 : 42 : 56이었다. 두 개의 연속적인 루프 반응기 내에서 공단량체는 사용되지 않았으며, 반면에 1-부텐이 가스-상 반응기에서 제조되는 고분자량 분획에 공단량체로서 사용되었고, 이때 1-부텐 공단량체의 양은 전체 최종 중합체의 2.9 중량%이었다. EP 688 794 에 개시된 지글러-나타 타입의 촉매가 사용되었다. 최종 중합체의 M_n은 8600 g/mol인 것으로 확인되었고 M_w는 240000 g/mol이었다. 이에따라 M_w/M_n은 28이었다. 추가적인 데이터는 하기 표 1에 나타내었다.
- <108> 물질은 그 다음 안정제 및 카본블랙과 혼합되어, 대략 110 mm의 외부 직경과 대략 10 mm의 두께, 및 32 mm의 직경과 3 mm의 두께를 갖는 파이프로 각각 압출되었다.

표 1

	단위	실시예 1	비교예 1
전중합 반응기			
온도	℃	60	50
압력	bar	61	64.2
분할	중량%	0	2
루프 반응기			
온도	℃	85	95
압력	bar	58	64
C ₂ 농도	몰%	5.7	3.5
H ₂ /C ₂ 비율	mol/kmol	0.46	950
C ₄ /C ₂ 비율	mol/kmol	92	0
분할	중량%	51	44
MFR ₂	g/(10min)	110	325
밀도	kg/m ³	939	972
공단량체		1-부텐	
가스상 반응기			
온도	℃	80	85
압력	bar	20	19.5
H ₂ /C ₂ 비율	mol/kmol	0	50

C ₄ /C ₂ 비율	mol/kmol	-	200
C ₆ /C ₂ 비율	mol/kmol	4	-
분할	중량%	49	54
공단량체		1-헥센	1-부텐
밀도-기본 수지	kg/m ³	936	940
혼합	압출기	JSW CIM90P	JSW CIM460P
주입	kg/hr	217	
SEI	kWh/t	277	235
녹는점	℃	222	285
혼합된 수지/제조된 파이프의 성질			
1-헥센의 함량	중량%	1.3	0
1-부텐의 함량	중량%	1.6	2.9
MFR ₂	g/(10min)	0.45	
MFR ₅	g/(10min)	1.4	0.85
MFR ₂₁	g/(10min)		19
M _w	g/mol	157,000	240,000
M _n	g/mol	17,200	8,600
MWD		9.1	28
밀도-혼합물	kg/m ³	937.2	951
SHI _(2.7/210)		8.6	29.4
SHI _(5/300)		15.2	52.5
Eta _{0.05}	Pas	23450	52400
E-탄성률	MPa	640	
굴곡 탄성률	MPa	596	845
충격 강도(0℃)	kJ/m ²	10	16
충격 강도(-20℃)	kJ/m ²	5.9	
노치되지 않은 32 mm 파이프의 내압 테스트			
10.0 Mpa(20 ℃)	h		>4719
12.0 Mpa(20 ℃)	h	4144	
4.6 Mpa(80 ℃)	h		6321
5.1 Mpa(80 ℃)	h		2
5.4 Mpa(80 ℃)	h	6259	
노치된 110 mm 파이프의 내압 테스트			
4.0 Mpa(80 ℃)	h		>5000
4.45 Mpa(80 ℃)	h	2731	
RCP-저항성, T _{critical}	℃	+1	-4