(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0036603
(43) 공개일자 2009년04월14일

(51) Int. Cl.
B29C 47/00 (2006.01) *B29D 23/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7004306
(22) 출원일자 2009년02월27일
심사청구일자 2009년02월27일
번역문제출일자 2009년02월27일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/006392
국제출원일자 2007년07월18일
(87) 국제공개번호 WO 2008/014893
국제공개일자 2008년02월07일
(30) 우선권주장
06016022.3 2006년08월01일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
보레알리스 테크놀로지 오와이.
핀랜드 핀-06101 포르부. 피.오.박스 330
(72) 발명자
가레이트너, 마커스
오스트리아, 에이-4501 뉴호펜 에이.디. 크렘스, 콜윈켈 4
라이듀어, 지크프리트
오스트리아, 에이-4073 윌허링, 패사넌개스 4
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이지

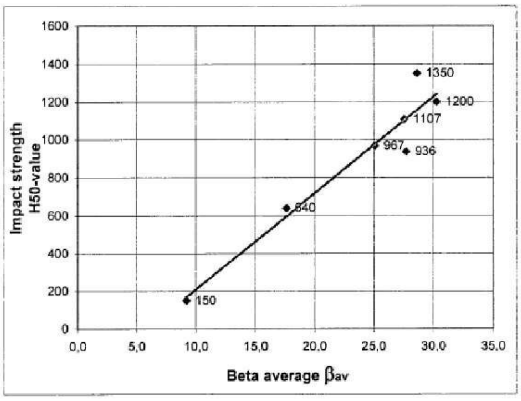
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 내충격 파이프 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 베타-핵생성의 폴리프로필렌 베이스 수지를 포함하는 폴리프로필렌 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 파이프를 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 a) 200℃ 이상의 온도에서 폴리프로필렌 조성물을 압출하는 단계; b) 이후, 5℃ 이상의 온도를 가진 냉각 매체를 이용하여 압출성형 생성물을 냉각하는 단계; 및 c) 이후, 적어도 단계 b)의 냉각 매체 온도의 온도를 가진 어닐링 매체를 이용하여 압출성형 생성물을 어닐링 하는 단계를 포함한다. 또한, 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 파이프와 관련된 것으로, 파이프 층의 평균 베타-결정도(β_{av})는 20% 또는 그 이상이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

뤼머, 프란츠

오스트리아, 에이-4222 스트리트 게오르겐/구센, 원파크 11/2

잔센, 노르베르트

독일, 41849 워센버그, 링스트라세 10

가드, 레인홀드

스웨덴, 에스-47130 스카르함, 칼스탄겐 24

알라스토로, 카우노

핀란드, 핀-06400 포르보, 카르자폴쿠 4

특허청구의 범위

청구항 1

베타-핵생성 폴리프로필렌 베이스 수지를 포함하는 폴리프로필렌 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 파이프를 제조하는 방법으로서,

a) 200℃ 이상의 온도에서 상기 폴리프로필렌 조성물을 압출하는 단계;

b) 이후, 5℃ 이상의 온도를 가진 냉각 매체를 이용하여 상기 압출된 생성물을 냉각하는 단계; 및

c) 이후, 적어도 단계 b)의 상기 냉각 매체 온도의 온도를 가진 어닐링 매체로 상기 압출된 생성물을 어닐링 하는 단계를 포함하는 파이프 제조방법

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌 조성물은 20~10000ppm의 베타-핵생성제를 포함하는 파이프 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 단계 b)는 압출성형 생성물을 스프레이 냉각하는 단계를 포함하는 파이프 제조방법.

청구항 4

전술한 청구항 중 어느 하나에 있어서,

상기 단계 b)에 있어, 체류시간은 2초 내지 400초인 파이프 제조방법.

청구항 5

전술한 청구항 중 어느 하나에 있어서,

추가적인 중간 냉각단계 b2)가 상기 단계 b)와 상기 단계 c)사이에서 수행되는 파이프 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 단계 b)는 상기 압출된 생성물을 공기에 노출시키는 파이프 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 공기는 적어도 상기 단계 b)의 냉각매체의 온도를 갖는 파이프 제조방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 하나에 있어서,

상기 단계 b2)에서 체류시간은 2초 내지 400초인 파이프 제조방법.

청구항 9

전술한 청구항 중 어느 하나에 있어서,

상기 단계 c)에서, 상기 압출된 생성물은 25℃ 또는 그 이상의 온도를 갖는 어닐링 매체를 통해 어닐링 되는 파이프 제조방법.

청구항 10

전술한 어느 청구항에 있어서,

상기 단계 c)는 상기 압출된 생성물을 수조에서 어닐링 시키는 단계를 포함하는 파이프 제조방법.

청구항 11

전술한 청구항 중 어느 하나에 있어서,

상기 단계 c)에서, 상기 체류 시간은 2초 내지 300초인 파이프 제조방법.

청구항 12

전술한 청구항 중 어느 하나에 있어서,

상기 냉각단계 b) 동안 상기 파이프 벽의 중앙에서의 냉각 속도는 10K/s인 파이프 제조방법.

청구항 13

프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하되,

상기 파이프 층의 평균 베타-결정도($beta_{av}$)는 20% 또는 그 이상인 파이프.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 프로필렌 중합체 조성물은 20~10000ppm의 베타-핵생성제를 포함하는 파이프.

청구항 15

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 파이프 층의 내측으로부터 200㎛ 깊이 영역 내에서 측정된 WAXS법에 따른 상대 베타-결정도(K_β)는 65% 또는 그 이상인 파이프.

청구항 16

제12항 내지 제14항 중 어느 하나에 있어서,

상기 파이프 층의 내측으로부터 200㎛ 깊이 영역 내에서 측정된 WAXS법에 따른 절대 베타-결정도($\beta_{abs,in}$)는 32% 또는 그 이상인 파이프.

청구항 17

제12항 내지 제15항 중 어느 하나에 있어서,

평균 절대 베타-결정도(β_{av})와 총결정도(X_C)의 곱인 상기 파이프 층의 BX-인자는 $900\%^2$ 또는 그 이상인 파이프.

청구항 18

제12항 내지 제16항 중 어느 하나에 있어서,

상기 파이프는, 0℃에서 벽 두께가 3㎜이고 직경이 32㎜인 파이프에 대한 EN 1411에 따라 측정된, 800㎜ 또는 그 이상의 낙하하중충격 H50을 갖는 파이프.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 폴리프로필렌(PP)층을 포함하는 파이프 및 향상된 내충격성을 갖는 파이프를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 폴리프로필렌은 훌륭한 기계적인 특성 때문에 많은 중합물에 사용된다. 이러한 품목들의 예로는 압출성형에 의해 생산된 파이프 또는 사출성형에 의해 생산된 장치류가 있다.

<3> 기술적인 중합체 물품에서의 충격강도(impact strength)의 향상이 결정도 이소택틱 폴리프로필렌(crystalline isotactic polypropylene)에서의 베타-개질(β-modification)의 선택적 생산에 의해 달성될 수 있다는 점은 잘 알려져 있으며, 이는 특히 저온 어플리케이션의 경우 중요하다.

<4> Chen 등(Polymer 43 (2002) 6505-14)은 충격강도에 있어서의 그러한 향상을 기술하고 있다. 베타-상 PP-단독중합체와 PP-공중합체는 알파 버전에 비교하여 보다 우수한 강도(toughness)를 보여주었다. 알파- 및 베타-개질의 결정도(crystallinity)는 광각 엑스선 산란측정(wide-angle X-ray scattering, WAXS)에 의해 평가되었다.

<5> 베타-상의 형성을 유리하게 하는 특별한 핵생성제(nucleating agents)는 이러한 물질들을 폴리프로필렌 물질에 용융혼합 함으로써 이러한 목적에 이용될 수 있다. 적절한 물질과 농도는 Fujiyama 등(Intern. Polym. Proc. 11 (1996) 271-4) 에 기술되어 있다.

<6> 예를 들어, EP 0 682 066 B2는 폴리프로필렌(PP)의 베타-개질의 함량을 증가시키기 위한 과정을 개시하며, 이는 PP를 베타-핵생성제로서 작용하기 위한 디카르복실산(I)의 염과 함께 용해시키는 것과 이후 혼합물을 식히는 것을 포함한다.

<7> 더 나아가, EP 1 364 986 A1은 특히 향상된 충격성과 강성을 가지는 파이프 및 파이프 시스템을 위한 충전 프로필렌 조성물에 관한 것이다. 이들 프로필렌 단독중합체 또는 프로필렌 블록 공중합체는 시차 주사 열량계(differential scanning Calorimetry)에 의해 측정된 바로, 30% 이상의 베타-결정상 K_β를 구비함과 동시에, 베타-핵을 이루지만(β-nucleated), 역시 1~70%의 활석(talc), 칼슘 카보네이트, 유리구, 운모 등과 같은 충전제를 포함한다.

<8> 요약하자면, 열거된 문서들은 PP 조성물 내에서 베타-개질을 증가시키는 방법과 그로 인해 얻어지는 중합체 수지(polymers resins)로부터 파이프와 같은 생산품을 생산하기 위한 방법을 기술한다.

<9> 그러나 최근, 폴리프로필렌 조성물의 베타-상 함량은 파이프를 포함한 최종적으로 생산되는 부품과 관련되었다고 논의되고 고려되는 반면, 최종 파이프 생산품은 베타-상 함량의 이 수준을 실제로 달성하지 못할 수도 있다. 비록 사용된 중합체 조성물이 높은 수준의 베타-함량을 포함함에도 불구하고, 이들 조성물로부터 생산된 파이프는 낮은 수준의 또는 감소된 수준의 베타-개질 및 낮은 충격강도를 나타낼 수 있다. 명백히, 생산 공정은 생산된 파이프에 있어 높은 베타-상 수준을 달성하거나 유지하는데 중요한 역할을 한다.

발명의 상세한 설명

<10> 본 발명의 목적은 특별히 저온 어플리케이션을 위한 개선된 특성, 특히 고충격 강도를 구비한 폴리프로필렌을 포함하는 파이프와 이러한 파이프를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

<11> 본 발명의 또 다른 목적은 최종 파이프 생성물 안에 베타-상 함량의 비율이 증가된 폴리프로필렌을 포함하는 파이프와 그 제조방법을 제공하는 것이다.

<12> 놀랍게도, 전술한 목적은 파이프의 압출 중 또는 압출 후에, 이하에서 기술되는 바와 같이, 파이프 재료에 대해 특정한 가공 조건을 적용함으로써 달성될 수 있다.

<13> 그러므로 본 발명은 베타-핵생성된 폴리프로필렌 베이스 수지(base resin)를 포함하는 폴리프로필렌 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 파이프를 제조하는 방법을 제공하며, 상기 방법은:

<14> a) 200℃ 이상의 온도에서 폴리프로필렌 조성물을 압출하는 단계;

<15> b) 이후, 5℃ 이상의 온도를 가진 냉각 매체를 이용하여 압출성형된 생성물을 냉각하는 단계; 및

<16> c) 이후, 적어도 단계 b)의 냉각 매체 온도의 온도를 가진 어닐링 매체로 압출된 생성물을 어닐링 하는 단계를 포함한다.

<17> 여기서 사용되는 바와 같은 “파이프”라는 용어는 예를 들어, 하수 배관 시스템에 통상적으로 필요한 장치류, 밸브, 챔버 그리고 모든 부품과 같은 보조 부품을 포함하는, 넓은 의미에서의 파이프를 포함함을 의미한다. 본

발명에 따른 파이프는 또한 단층 또는 다층의 파이프를 포함하며, 예를 들어 하나 또는 그 이상의 층은 금속 층 및 파이프이며, 이는 접착층을 포함할 수 있다. 파이프의 또 다른 구조, 예를 들면 파형 파이프, 속이 빈 부분을 갖거나 갖지 않는 이중벽 파이프도 마찬가지로 가능하다.

<18> 여기에서 “랜덤 공중합체"라는 용어는, 상기 공중합체 내의 공단량체가 공중합체 체인 내에서 랜덤하게 즉, 공단량체 유닛의 통계적인 삽입에 의해, 분포됨을 의미한다.

<19> 폴리프로필렌의 베타 핵형성을 위해 통상적으로 베타-핵생성제가 사용된다. 바람직하게는, 폴리프로필렌 베이스 수지의 베타-핵 형성을 위해 폴리프로필렌 조성물은 20~10000ppm의 베타-핵생성제를 포함한다.

<20> 본 발명의 바람직한 일 실시예의 경우, 압출 온도는 205℃ 또는 그 이상이며, 보다 바람직하게는 207℃ 또는 그 이상이고, 보다 더 바람직하게는 208℃ 또는 그 이상이며, 이 보다 더 바람직하게는 215℃ 또는 그 이상이고, 가장 바람직하게는 225℃ 또는 그 이상이다.

<21> 통상적이면서 바람직하게, 단계 b)의 압출성형된 파이프를 냉각하는 공정은, 바람직하게는 지속적으로, 파이프를 냉각 매체, 예를 들어 물과 같은 액체 냉각 매체나, 물과 공기 같은 액체나 가스를 포함하는 스프레이 냉각 매체를 포함하는 냉각조를 통과시킴으로써 수행된다.

<22> 바람직하게, 단계 b)에서의 냉각 매체는 10℃ 이상의 온도를 가지며, 보다 바람직하게는 20℃ 이상의 온도를 가진다.

<23> 바람직하게, 단계 b)에서의 냉각 매체는 100℃ 또는 그 이하의 온도를 가지며, 보다 바람직하게는 50℃ 또는 그 이하이고, 가장 바람직하게는 30℃ 또는 그 이하이다.

<24> 유익한 실시예에 따르면, 단계 b)는 압출성형된 파이프가 지속적으로 관통하는 길이 0.1m 내지 20m, 바람직하게는 1 내지 5m 사이의 길이를 가진 냉각조에서 수행된다.

<25> 바람직한 실시예에서 단계 b)는 압출성형 생성물을 스프레이 냉각하는 단계를 포함한다.

<26> 바람직하게, 단계 b)에서의 냉각매체는 물, 또는 스프레이 냉각의 경우에는 물과 공기의 혼합물이다.

<27> 단계 b)에서의 체류시간 즉, 압출성형된 파이프가 냉각매체에 노출되는 시간은 2초 내지 400초인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10초 내지 200초 사이이고, 보다 더 바람직하게는 30초 내지 120초 사이이며, 가장 바람직하게는 50초 내지 70초 사이이다.

<28> 또한, 냉각단계 b) 동안 파이프 벽의 중앙에서의 냉각 속도는 10K/s인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5K/s 이하이고, 가장 바람직하게는 3℃/s 이하이다.

<29> 냉각속도의 하한은 중요하지는 않으나, 현실적인 이유로 냉각 단계 b) 동안의 파이프 벽 중앙에서의 냉각속도는 통상적으로 0.01℃/s 또는 그 이상이다.

<30> 바람직하게, 냉각 단계 b) 이후의 파이프 벽 중앙의 온도는 50~120℃이며, 보다 바람직하게는 60~100℃이다.

<31> 바람직한 실시예에서, 추가적인, 중간 냉각단계 b2)가 단계 b)와 단계 c)사이에서 수행되고 파이프는 냉각매체를 통해 조금 더 냉각되며, 이는 단계 b)에서의 냉각매체와 동일하거나 다를 수 있다.

<32> 바람직하게 단계 b2)는, 압출성형 생성물을 냉각매체로서의 공기에 노출시키는, 예를 들면 에어 갭에 압출성형 생성물을 통과시키는 단계를 포함한다.

<33> 게다가, 바람직하게 단계 b2)에서의 냉각매체의 온도는 단계 b)의 냉각매체의 온도와 동일하거나 더 높으며, 보다 바람직하게는, 단계 b)의 냉각매체의 온도보다 더 높다.

<34> 바람직하게, 단계 b2)의 냉각매체는 10℃ 이상의 온도를 가지며, 보다 바람직하게는 20℃ 이상의 온도를 가지고, 가장 바람직하게는 25℃ 이상의 온도를 가진다.

<35> 통상적으로, 단계 b2)의 냉각매체는 150℃ 또는 그 이하이며, 보다 바람직하게는 110℃ 또는 그 이하이고, 보다 더 바람직하게는 60℃ 또는 그 이하이며, 가장 바람직하게는 40℃ 또는 그 이하이다.

<36> 단계 b2)에서의 체류시간은 2~400초 사이가 바람직하며, 보다 바람직하게는 10~200초 사이이고, 보다 더 바람직하게는 30~120초 사이이며, 가장 바람직하게는 50~70초 사이이다.

<37> 바람직한 실시예에 따르면, 단계 b2)는 길이 0.1~20m, 보다 바람직하게는 1~5m의 에어 갭에서 수행된다.

<38> 바람직하게, 단계 c)에서의 압출성형 생성물은 15℃ 또는 그 이상, 보다 바람직하게는 20℃ 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 25℃ 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 30℃ 또는 그 이상, 이보다 더 바람직하게는 50℃ 또는 그 이상, 이 보다 더 바람직하게는 70℃ 또는 그 이상, 가장 바람직하게는 80℃ 또는 그 이상의 온도를 가진 어닐링 매체로 어닐링 된다.

<39> 통상적으로, 어닐링 매체는 파이프 생산에 사용되는 폴리프로필렌의 녹는점 이하의 온도를 가지며, 바람직하게는 180℃ 또는 그 이하, 보다 바람직하게는 150℃ 또는 그 이하, 보다 더 바람직하게는 120℃ 또는 그 이하, 가장 바람직하게는 100℃ 또는 그 이하의 온도를 가진다.

<40> 바람직하게, 어닐링 매체의 온도는 단계 b)의 냉각 매체의 온도보다 높다.

<41> 단계 b2)가 존재하는 경우, 바람직하게, 어닐링 매체의 온도는 단계 b2)의 냉각 매체의 온도보다 높다.

<42> 또한, 바람직하게 단계 c)의 어닐링 매체는 물이다.

<43> 바람직하게, 단계 c)는 바람직하게는 지속적으로 어닐링 매체에 통과시킴으로써, 바람직하게는 수조에 통과시킴으로써, 압출성형 생성물을 어닐링 하는 단계를 포함한다.

<44> 단계 c)의 체류시간은 2~300초인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 5~200초, 보다 더 바람직하게는 10~100, 가장 바람직하게는 20~60초이다.

<45> 바람직하게, 단계 c)는 길이 0.1~15m, 보다 바람직하게는 1~3m의 수조에서 수행된다.

<46> 바람직하게, 본 발명에 따른 파이프는, 바람직하게는 이하에서 기술되는 바와 같이 준비된, 예를 들어 펠릿 형태 또는 파우더로서의 폴리프로필렌 조성물을 압출기에 공급함으로써 압출성형된다. 그러나, 다른 첨가물과 중합체 베이스 수지를 직접적으로 균질화하는 것과 이후 파이프를 압출하는 것을 한 단계에서 수행하는 것 역시 가능하다.

<47> 본 발명에 따르면, 압출공정은 20~60의 길이-직경비(L/D)를 가진 단축 스크류 압출기(single screw extruder)를 사용하여 수행된다. 보다 바람직하게, 이것은 종래의 단축 스크류 파이프 압출기이다.

<48> 다른 한편, 쌍축 스크류 압출기 또는 균질화 압출기(단축 또는 쌍축)의 압출기 캐스케이드(extruder cascade)를 이용하는 것이 바람직하다. 선택적으로, 용융 펌프(melt pump) 및/또는 고정 혼합기가 압출기와 링 다이 헤드(ring die head) 사이에 부가적으로 사용될 수 있다. 바람직하게 상기 다이는 직경이 약 16mm~2000mm, 가능하다면 그 이상 범위의 직경을 구비한 링 형태를 가진다.

<49> 압출기로부터 도달한 용융물은 우선, 바람직하게 원뿔형으로 배열된 홀을 통해 환형 단면에 분배되며, 그리고 나서 코일 분배기 또는 스크린을 통해 코어/다이 조합체에 공급된다. 필요할 경우, 단일화된 용융 흐름을 확보하기 위한 리스트릭터 링(restrictor ring) 또는 다른 구조 요소가 다이 출구 앞쪽에 부가적으로 설치될 수 있다. 환형 다이를 떠난 후, 파이프는 바람직하게 캘리브레이팅 맨드릴 너머로 이탈되며, 이후 연속되는 본 발명의 냉각/어닐링 공정들이 동반되거나, 뒤따른다.

<50> 본 발명에 따른 다층 파이프의 생산을 위해서는, 다층 압출성형에 적합한 압출기가 바람직하다. 바람직하게 이들은 종래의 압출기이다. 예를 들면, 폴리올레핀층은, US 5 387 386과 FI 83 184에 기술된 바와 같이, 길이/직경비가 20~40인 단축 스크류 압출기, 또는 쌍축스크류 압출기, 또는 다층 압출성형에 적합한 다른 형태의 압출기를 통해서 제조될 수 있다.

<51> 선택적으로, 용융 펌프 및/또는 고정 혼합기는 압출기와 링 다이 헤드 사이에 부가적으로 사용될 수 있다. 직경의 범위가 약 20mm에서 2000mm 또는 그 이상인 링 형상의 다이는 가능하다. 링 형태의 다이를 떠난 후, 폴리올레핀 다층파이프는 냉각 공정 전에 캘리브레이팅 슬리브 너머로 분리될 수 있다.

<52> 다층 파이프 압출성형법 또는 사출성형법은 예를 들어 Djordjevic,D., "Coextrusion", Rapra Review Reports, Vol.6, No.2, 1992, pp 51-53, 또는 plastic Extrusion Technology, Hanser Publishers 1997, Chapter 3(F.Hensen)에 기술되어 있다.

<53> 바람직하게, 스크류 속도는 10~300rpm, 보다 바람직하게는 30~200rpm, 가장 바람직하게는 50~100rpm이다.

<54> 또한, 바람직하게, 다이 압력은 10~500bar, 보다 바람직하게는 80~200bar, 가장 바람직하게는 110~150bar이다.

<55> 게다가, 압출성형 라인 속도는 0.1~50m/min인 것이 바람직하며, 더 바람직하게는 0.5~10m/min, 보다 더 바람직

하게는 1~5m/min, 가장 바람직하게는 2.5~3.5m/min이다.

<56> 본 발명에 따르면, 압출성형된 파이프는 10~1000mm의 외경을 가지는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 16~200mm, 보다 더 바람직하게는 32~110mm의 외경을 갖는다.

<57> 바람직한 파이프 벽 두께는 1~50mm이며, 더 바람직하게는 2~30mm, 보다 더 바람직하게는 2.5~20mm이다.

<58> 본 발명은 또한 전술한 공정에 의해 생산된 파이프에 관한 것이다.

<59> 베타-결정도(β-crystallinity)의 존재는 WAXS(wide angle X-ray diffraction)분석에 의해 발견될 수 있다(Moore, J., Polypropylene Handbook, p 134-135, Hanser Publishers Munich 1996 참조). 이 방법은 베타-결정도 분획(β-crystalline fraction)에 DSC-측정법(시차 주사 열량계; Differential Scanning Calorimetry)과는 다른 값(수치; values)을 제공하며 그래서 이 방법들로부터 획득된 결과들은 직접적으로 비교할 수 없다. 게다가, DSC 측정법은 스스로 베타 분획의 비율을 변화시킬 수 있으므로, 최종 산물에서의 참값을 왜곡할 수 있다. 보다 명확히 말하면, DSC 측정법에 사용된 종래의 가열속도(예를 들면 10K/min)에서, 시편에서의 어닐링 공정은, 결정도 분획의 명백한 증가를 초래하면서, 50℃와 녹는점 사이에서 발생하는 것이 알려져 있다. 그러므로 베타-결정도 측정은 DSC 보다는 WAXS에 의해 수행되어야 한다.

<60> WAXS법은 폴리프로필렌 조성물의 총 비결정질과 결정질 함량의 백분위로의 총 결정도 X_C 값을 제공하며, 폴리프로필렌 조성물의 알파 및 베타 결정 분획의 백분위로의 상대 베타-상 함량 K_β 값을 제공한다. (방법 섹션 참조).

<61>
$$\beta_{abs} = K_\beta * X_C$$

<62> 또한, 폴리프로필렌 조성물의 총 비결정질과 결정질 함량의 백분위로의 베타-상 함량의 절대 베타-값(β_{abs})은, 파이프 벽의 내부($\beta_{abs,in}$) 및 외부($\beta_{abs,out}$)에 대한, 파이프 벽의 내, 외부에 각각 근접하여 측정된 바와 같은 상대 베타-결정도(K_β)와 총 결정도(X_C)의 곱이다:

<63>
$$\beta_{abs} = K_\beta * X_C$$

<64> 파이프 벽의 "내부"와 "외부"라는 용어는 각각 안쪽 파이프 벽면과 바깥 파이프 벽면을 표현함을 의미한다.

<65>
$$\beta_{av} = \frac{\beta_{abs,in} + \beta_{abs,out}}{2}$$

<66> 파이프에서의 백분위로의 평균 절대 베타-결정도(β_{av})는 파이프 벽의 내부 절대 베타-결정도($\beta_{abs,in}$)와 외부 절대 베타-결정도($\beta_{abs,\ out}$)사이의 산술적 평균이다.

<67>
$$\beta_{av} = \frac{\beta_{abs,in} + \beta_{abs,out}}{2}$$

<68> 그러나 낙하하중검사(falling weight test)에 의해 측정된 바와 같이, 생산된 폴리프로필렌 파이프의 충격강도는 평균 베타-결정도(β_{av}), 즉, XC 와 Kβ의 곱에 정비례한다. 이것은 도 1에서 볼 수 있으며, 도 1은 실시예와 비교예 각각에서 평균 베타-상 내용물에 대한 충격강도 값의 그래프를 보여준다. 따라서, 종래기술에 따른 파이프들은 이들 파라미터 모두에서 높은 수준을 달성하지 못하며, 높은 충격 강도가 결여되어 있다.

<69> 한편, 발명 공정에 따라 생산된 파이프는 높은 베타-상 내용물을 보여주고 있으며, 역시 높은 전반적인 결정도를 보여준다.

<70> 그러므로 본 발명은 프로필렌 중합체 조성물로 이루어지는 적어도 하나의 층을 포함하는 파이프와 관련된 것으로, 파이프 층의 평균 베타-결정도(β_{av})는 WAXS법에 따라 측정된 바로, 20% 또는 그 이상이다.

<71> 바람직하게, 프로필렌 중합체 조성물은 20~10000ppm의 베타-핵생성제(beta-nucleating agent)를 포함한다.

<72> 바람직하게, 파이프 층의 평균 베타-결정도(β_{av})는 WAXS법에 따라 측정된 바로, 24% 또는 그 이상이며, 보다 바

람직하게는 25% 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 27% 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 28% 또는 그 이상, 가장 바람직하게는 30% 또는 그 이상이다.

<73> 또한, 파이프는 내측 상 즉, 시편 또는 파이프 층의 내측으로부터 200㎛ 깊이 영역 내의 상대 베타-결정도(K_β)가 WAXS법에 따라 측정된 바로, 65% 또는 그 이상인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 75% 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 80% 또는 그 이상, 가장 바람직하게는 85% 또는 그 이상이다.

<74> 파이프 층의 내측으로부터 200㎛ 깊이인 영역에서의 절대 베타-결정도($\beta_{abs,in}$)는 WAXS법에 따라 측정된 바로, 32% 또는 그 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 35% 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 40% 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 44% 또는 그 이상, 가장 바람직하게는 48% 또는 그 이상이다.

<75> 바람직한 실시예에서, 광각 X-선 회절에 의해 측정된 파이프 층의 평균 절대 베타-결정도(β_{av})와 총결정도(X_C)의 곱(소위 BX-인자)은 $900\%^2$ 또는 그 이상이다.

<76>
$$BX = \beta_{av} * X_c$$

<77> 보다 바람직하게, BX-인자는 $1000\%^2$ 또는 그 이상이며, 보다 더 바람직하게는 $1200\%^2$ 또는 그 이상, 보다 더 바람직하게는 $1400\%^2$ 또는 그 이상, 이 보다 더 바람직하게는 $1500\%^2$ 또는 그 이상, 가장 바람직하게는 $1650\%^2$ 또는 그 이상이다. BX-인자는 총결정도와 평균 베타-결정도 모두에 척도를 제공하며 충격강도에 비례한다.

<78> 또한, 본 발명에 따른 파이프에 있어, 0℃에서 벽 두께가 3mm이고 직경이 32mm인 파이프에 대한 표준 검사법 EN 1411에 따라 측정된 낙하하중충격 H50은 바람직하게는 800mm 또는 그 이상이며, 보다 바람직하게는 900mm 또는 그 이상이고, 보다 더 바람직하게는 1000mm 또는 그 이상이며, 가장 바람직하게는 1100mm 또는 그 이상이다.

<79> 본 발명에서 사용된 폴리프로필렌 베이스 수지는 프로필렌의 단독중합체 또는 공중합체 모두를 포함한다. 바람직하게, 베이스 수지는 프로필렌과 하나 또는 그 이상의 알파-올레핀의 공중합체이다. 알파-올레핀은 바람직하게, 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐 그리고 1-옥텐으로부터 선택된다.

<80> 보다 바람직한 실시예에서, 사용된 폴리프로필렌 공중합체 베이스 수지는 랜덤 공중합체이다. 랜덤 공중합체의 경우, 소량의 공단량체가 프로필렌 사슬에 혼합되는 것이 바람직하다. 바람직하게는 프로필렌 이외의 알파-올레핀의 공중합체 베이스 수지의 10wt% 이하, 보다 바람직하게는 5wt% 이하가 중합체 내에 존재한다. 공단량체는 바람직하게 적어도 에틸렌이다.

<81> 바람직한 실시예에 따르면, 프로필렌 중합체는 긴 이소택틱 시퀀스를 가지며 중합체 체인 내에서 상기 이소택틱 시퀀스의 균일 분포를 가진다.

<82> 폴리프로필렌 베이스 수지의 용융흐름속도 MFR2는 바람직하게 0.05~10.0g/10min, 보다 바람직하게는 0.1~5g/10min, 가장 바람직하게는 0.2~2.0g/10min이다. MFR2은 230℃와 2.16kg에서 표준검사법 ISO 1133에 따라 측정된다.

<83> 바람직한 실시예에서, 단일 모달 베이스 수지가 사용될 수도 있으나, 폴리프로필렌 베이스 수지는 멀티 모달 베이스 수지이다. 중합체 베이스 수지는 그것이 적어도 두 개의 중합체 분획을 포함했을 때 "멀티모달"로 언급되며, 이는 분획에 따라 별개의 (중량 평균의) 분자량을 초래하는 별개의 중합반응조건에 따라 생산된다. 접두사 "멀티"는 베이스 수지를 구성하는 별개의 중합체 분획의 수에 관한 것이다. 그러므로 예를 들면 두 가지 분획으로 구성된 베이스 수지는 "바이모달"이라고 불린다.

<84> 프로필렌 중합체 베이스 수지는 중합반응 촉매 존재 상태에서 프로필렌으로부터, 선택적으로 하나 또는 그 이상의 공중합체와 함께 중합된다. 만약 프로필렌 중합체가 단지 하나의 성분으로만 구성된다면, 그 과정은 싱글-스테이지 프로세스(single-stage process)라고 한다.

<85> 원칙적으로, 용해 중합반응, 슬러리 중합반응 및 벌크 중합반응을 포함하는 어떤 중합반응 또는 가스상 중합반응이 프로필렌 중합체의 생산을 위해 사용될 수 있다. 혼합 액체-가스 기술은 특정한 실시예에서 바람직하다. 본 적용 예에서, "벌크"라는 용어는 적어도 60wt%의 단량체를 포함하는 반응 매체에서의 중합반응을 의미한다. Ziegler-Natta 촉매 시스템을 통한 중합반응, 예를 들면 슬러리, 벌크 또는 가스상 중합반응에 의해 얻어진 프로필렌 중합체의 예는 EP-A 0 790 262, WO 99/24 478과 WO 99/16 797에 기술된 바와 같은 프로필렌

중합체다.

<86> 멀티모달 폴리프로필렌의 생산을 위한 바람직한 방법은 멀티-스테이지 프로세스(multi-stage process)이며, 성분들 각각 또는 부분들은 중합반응과정 동안 실시간으로 혼합된다. 그러나 폴리프로필렌 베이스 수지 역시 기계적으로 혼합될 수 있으며, 둘 또는 그 이상의 분리 생산된 프로필렌 중합체 성분과 선택적 첨가물은 공지의 기술로 기계적으로 혼합된다.

<87> 전술한 바와 같은 바람직한 멀티-스테이지 프로세스는 특히 EP 0 887 379와 WO92/12182에 각각 기술된 바와 같이 (Borealis A/S, Denmark, known as Borstar technology에 의해 개발된 바와 같은) 루프-가스상 프로세스(loop-gas phase process)이다. 이들 문서는 참조로 여기에 포함되어 있다. 랜덤 공중합체의 경우, 공단량체는 상기 바람직한 멀티-스테이지 프로세스의 어떠한 단계에서라도 도입될 수 있다.

<88> 또한 바람직하게, 프로필렌 중합체 베이스 수지는 메탈로센 촉매 시스템(metallocene catalyst system) 또는 Ziegler natta 촉매, 보다 바람직하게는 고수율 4 또는 5세대 Ziegler natta 촉매에 의해 획득 가능하며, 이는 촉매성분, 조촉매성분과 적어도 하나의 전자공여체(내부 및/또는 외부 전자 공여체, 바람직하게는 적어도 외부 공여체)를 포함한다. 바람직하게, 촉매성분은 티타늄-마그네슘계(Ti-Mg based) 촉매성분이며 대체로 조촉매는 알루미늄-알킬계(Al-alkyl) 성분이다. 통상적인 촉매의 예는 US 5 234 879, WO 92/19653, WO 92/19658 그리고 WO 99/33843에 언급되어 있다. 바람직하게, 외부 공여체는 실란계(silane based) 공여체이며, 보다 바람직하게 디사이클로펜틸 디메톡시 실란(dicyclopentyl dimethoxy silane) 또는 사이클로헥실 메틸 디메톡시 실란(cyclohexyl methyl dimethoxy silane)이다.

<89> 조성물은 바람직하게 합성단계(compounding step)를 포함하는 과정에서 생산되며, 대체로 반응기로부터 베이스 수지 파우더 형태로 획득되는 베이스 수지의 조성물, 즉 혼합물(the blend)은 공지의 기술로 압출기 안에서 압출성형되고 중합체 펠릿으로 만들어진다.

<90> 압출기는 예를 들어, 종래에 사용된 어떠한 합성 또는 압출기 유닛일 수 있으며 바람직하게는 정회전(co-rotating) 또는 역회전(counter-rotating) 쌍축스크류 압출기, 또는 밴버리 타입(Banburry type)과 같은 내부 혼합기이다. 바람직하게, 압출기 유닛은 버스 코-니더(Buss Co-kneader) 즉, 펠릿 유닛을 포함하는 다운스트림 배출식 단축스크류 압출기를 구비하는 단축스크류 믹서와 같은 단축스크류 압출기이다. Kenics, Koch 등과 같은 고정 혼합기도 역시 사용 가능하다.

<91> 바람직하게 핵생성제는 발명을 위해 폴리프로필렌 조성물을 공급하기 위해 해당 기술에서 알려진 어떠한 단계, 바람직하게는 본 폴리프로필렌 조성물의 합성 또는 압출성형 동안에 폴리프로필렌 베이스 수지 안에 혼합 용융되며, 다른 한편 파이프 압출성형 동안 직접적으로 혼합 용융되나, 후자의 경우, 적당한 그리고 균일한 분산을 확보하기 위해 쌍축스크류 압출기와 같은 강력한(highly) 혼합 압출기 구성 또는 고정혼합기 중 하나를 사용할 필요가 있다.

<92> PP 조성물에 사용되는 베타-핵생성제는 육방정계(hexagonal) 또는 의사육방정계(pseudo-hexagonal) 개질(modification)에서 폴리프로필렌 단독중합체와 공중합체의 결정화를 유도하기 위해 적당한 어떠한 핵생성제라도 가능하다. 이러한 핵생성제들의 혼합 역시 이용될 수 있다. 이러한 핵생성제는 EP 1 364 986에 개시되어 있으며 여기에 참조로 포함되어 있다. 바람직한 베타-핵생성제는 N,N'-디사이클로헥실-2,6-나프탈렌 디카르복사마이드(N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphtalene dicarboxamide), EP 177961의 베타-핵생성제들, 및 EP 682066의 그것들 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물이다.

<93> 특히 바람직한 베타-핵생성제는 퀴노(2,3 b)아크리딘-6,7,13,14(5H,12H)-테트론과 5,12-디하이드로-퀴노(2,3b)아크리딘-7,14-디온의 혼합된 크리스탈, N,N'-디사이클로헥실-2,6-나프탈렌 디카르복사마이드 및 주기율표의 2a족의 금속을 가진 적어도 7개의 탄소원자를 구비한 디카르복실산염 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물이다.

<94> 또한, 폴리프로필렌 조성물은, 당업자에게 명백한 바와 같이, 첨가물을 포함할 수 있으며, 이는 바람직하게 0.01~5wt%의 양으로 사용될 수 있다. 첨가물은 공지의 어떠한 단계에서도 원하는 양으로 조성물에 부가될 수 있으며, 바람직하게는 펠릿 과정 전의 중합체 조성물의 합성 또는 압출성형 단계 전 또는 단계 중이다. 다른 한편, 첨가물은 파이프 압출성형 바로 직전에 조성물 안으로 혼합될 수도 있다.

<95> 적합한 첨가물은 안정화제 및/또는 공정용제접착제(processing agent adhesives) 및/또는 산화방지제 및/또는 충전제 및/또는 대전방지제 및/또는 안료 및/또는 사용된 프로필렌 조성물에 기초한 각각의 경우에 따른 유리섬유, 아라미드 섬유와 같은 보강제인 것이 바람직하다.

<96> 프로필렌 중합체 조성물 안에 포함된 안정화제는 바람직하게, 페놀계 산화방지제와 3-아릴벤조퓨라논(3-arylbenzofuranones), 인산계 프로세싱 안정화제, 이황화계 고온 안정화제 및 티오에테르(thioethers)의 혼합물, 및/또는 입체 장애 아민(sterically hindered amines; HALS)이다.

<97> 조성물은 역시 총 중합체 조성물 내에서 6wt%까지 카본블랙 또는 보다 나은 UV 저항성을 위한 또 다른 UV 안정화제를 포함할 수도 있으며, 자연색 그대로이거나 과정 중 또는 전에 착색될 수 있다. 본 발명에서 프로필렌 조성물의 착색은 대체로 무관하나 특정한 안료, 예를 들면 알파-핵생성제를 크게 활성화시키는 안료는 이용될 수 없다.

<98> 충전제는 1~50wt%, 바람직하게는 총 중합체 조성물의 5~20wt%로 폴리프로필렌 조성물에 존재할 수 있다. 적합한 충전제는, 운모(mica), 칼슘 카보네이트, 유리구(glass spheres), 규회석(wollastonite), 목분(wood flour), 산화아연(zinc oxide), 황산바륨(barium sulfate), 점토 등이다. 바람직한 충전제는 운모 및/또는 칼슘 카보네이트이다.

<99> 운모가 충전제로 사용되는 경우, 운모는 약 12㎛ 이하, 바람직하게는 9㎛ 이하, 가장 바람직하게는 7㎛ 이하의 중량평균입자크기(weight average particle size)와, 2.5~2.9g/㎤의 밀도를 갖는다. 조성물 내의 운모량은 총 중합체 조성물의 1~50wt%, 바람직하게는 4~30wt%, 가장 바람직하게는 7~25wt%이다.

<100> 적합한 칼슘 카보네이트는 8㎛ 이하, 바람직하게는 5㎛ 이하, 가장 바람직하게는 3㎛ 이하의 중량평균입자크기를 가진다. 크기를 가진다. 조성물 내의 칼슘 카보네이트량은 총 중합체 조성물의 1~70wt%, 바람직하게는 10~70wt%, 가장 바람직하게는 15~60wt%이다.

<101> 평균입자크기는 상대적으로 낮은 값으로 제한되어야 하는데, 큰 입자는 균열을 유발하는 경향이 있기 때문에, 입자가 너무 크면 조성물의 양호한 기계적 특성이 상실되기 때문이다. 또한 충격 특성이 장기적 특성과 마찬가지로 저하된다.

<102> 도 1은 파이프 표본에 대한 충격강도와 평균 베타-결정도 사이의 정비례 관계를 제시한다.

<103> 본 발명은 아래의 실시예를 통해 보다 더 설명된다.

<104> **실시예**

<105> 1. 정의 및 측정법

<106> 별도로 표시되지 않는 한, 발명을 정의하는데 사용되는 측정된 특성에 대한 용어와 측정방법은 위의 상세한 설명과 아래의 실시예와 청구항 모두에 일반적으로 적용한다.

<107> a) WAXS분석과 베타-결정도: PP의 총 결정도와 베타-상 내용물은 생산된 파이프로부터 기계적으로 준비된 200㎛ 두께의 판형 시편의 WAXS(Wide Angle X-ray Scattering) 스캔으로 측정되었다(Moore, J., Polypropylene Handbook, p. 134-135, Hanser Publishers Munich 1996 참조). WAXS 패턴은 40kV 가속전압의 구리 Kα 방사선을 사용하고 0.02도씩의 단계를 가지고 10~30도의 2Θ범위로 기록하는 필립스 엑스퍼트 프로 각도측정계(Philips X`pert Pro gonimeter)로 기록되었다. 측정은 0.5도의 발산 슬릿(divergence slit)과 흑연 모노크로메이터를 이용하여 시행되었다. 피크범위를 계산하기 전에 완전하게 아택틱(혼합배열; atactic)인 비결정질인 폴리프로필렌의 샘플에 결정된 비결정질 할로는 총체적 회절 패턴에서 배제되었다.

<108> 다형 PP의 상대적인 베타-결정도는 Turner Jones et al.의 K_β-값을 통해 계산될 수 있다(Turner Jones et al., Makromol. Chem. 1964, 75, 134-54 참조). 여기서 K_β는 다음과 같이 정의된다.

$$K_\beta = \frac{I_{(300)\beta}}{I_{(300)\beta} + I_{(110)\alpha} + I_{(040)\alpha} + I_{(130)\alpha}}$$

<109>

<110> $I_{(hkl)}$은 알파와 베타형 결정의 (hkl) 격자평면의 회절강도를 의미한다. 그러므로, 강도 피크 $I_{(300)\beta}$ 는 베타결정의 300-평면을 의미하며, 반면, $I_{(110)\alpha}$, $I_{(040)\alpha}$와 $I_{(130)\alpha}$ 요소는 각각 알파-결정의 110-평면, 040-평면, 130-평면을 의미한다. 따라서 완전한 β 개질이면 K=1이고, 완전한 α 개질이면 K=0이다.

<111> 총체적인 결정도 Xc는 다음 식으로 결정된다.

$$X_C = \frac{A_C}{A_C + A_A}$$

<112>

<113> 여기에서, A_c와 A_A는 각각, 결정질 피크(A_c)와 비결정질 피크(A_A) 하의 면적이다.

<114> 절대 베타-결정도는 다음 식에 의해 주어진다.

$$\beta_{abs} = K_\beta * X_C.$$

<115>

<116> 파이프에 대한 평균 절대 베타-결정도는 각각 $\beta_{abs,in}$과 $\beta_{abs,out}$을 산출하기 위하여 200㎛ 깊이의 파이프 벽 내부와 외부에 근접하여 측정되었다.

<117> 파이프의 평균 절대 베타-결정도 β_{av}는 $\beta_{abs,in}$과 $\beta_{abs,out}$ 사이의 산술적 평균이다.

$$\beta_{av} = \frac{\beta_{abs,in} + \beta_{abs,out}}{2}$$

<118>

<119> **b) 용융흐름 속도 MFR2 :** ISO 1133(230℃, 2.16kg load)에 따라 PP 조성물에 측정되었다. 용융흐름 속도는 그램으로 나타내는 중합체의 양이며, ISO 1133로 표준화된 검사장치가 온도 230℃, 2.16kg의 하중 하에서 10분 이내에 압출성형한다.

<120> **c) 파이프 낙하하중검사(Pipe falling weight test) :** 이 검사는 생산된 파이프의 충격강도를 측정하는데 사용되었다. 파이프 낙하하중검사는 0℃에서 3mm 벽 두께를 가진 직경 32mm 파이프에 EN 1411에 따라 측정된다. H50-값은 밀리미터로 계산된다.

<121> 2. 파이프의 생산과 분석

<122> 별도로 표시되지 않는 한, 파이프 생산에 사용되는 원료는 상업적으로 구할 수 있거나, 문헌에 기술된 알려진 방법에 따라 또는 이와 유사하게 생산될 수 있다.

<123> 파이프 실험예과 비교예는 중합체 조성물 베타-PPRTM RA7050을 사용하여 생산되었으며, 이는 Borealis A/S로부터 상업적으로 구할 수 있는 에틸렌을 이용해 만든 베타-핵생성 폴피프로필렌 랜덤 공중합체이다. 베타-PPRTM RA 7050의 밀도는 905kg/m³이며 용융흐름 속도 MFR2는 0.3g/10min이다.

<124> 베타-PPR™ RA7050 펠릿은 직경과 두께가 각각 32mm, 3mm인 파이프를 생산하기 위해 단축스크류 압출기에 공급되었다.

<125> 비교예 1은 물론 실험예 1~5에 적용된 상세한 압출성형 파라미터가 표 1에 제시되어 있다.

<126> 압출성형 후, 환형 다이를 떠난 파이프는 캘리브레이팅 맨드릴 너머로 이탈되었으며, 냉각챔버 안으로 삽입되어 상기 챔버를 통과하였다. 여기서, 파이프는 표 1에 제시된 바와 같이, 연속되는 냉각과 어닐링 단계의 대상이었다.

<127> 모든 실험예/비교예 1의 냉각단계 b)에서, 스프레이 냉각효율은 파이프 벽 중앙에서 약 2K/s의 냉각속도가 획득되도록 하기 위한 것이었다.

<128> 표 1에 제시된 냉각단계와 어닐링단계 이후, 파이프는 WAXS 분석과 파이프 낙하하중검사의 대상이었다. 이 결과는 표 2에 요약되어 있다.

<129> **3. 결론**

<130> 우선, 본 발명을 설명한 실험예들과는 대조적으로, 본 발명의 실험예에서의 압출성형 온도가 206℃ 이상이었던 것에 비해, 비교예 1에서의 압출성형 온도는 단지 193℃이었다. 반면, 압출성형후의 공정 조건은 실험예 1의 그것과 동일했다. 비교예 1 파이프에서 단지 150mm이었던 것에 비해 실험예 1에서 967mm인 H50 값에 의해 나타난 바와 같이, 실험예 1의 파이프 충격강도가 매우 향상되었다는 것을 표 2에 주어진 결과로부터 알 수 있다.

<131> 또한, (비교예 1의 파이프의 평균 베타-결정도가 9.2%임에 비해) 실험예 1의 파이프는 또한 25.1%의 더 높은 평균 베타-결정도를 나타내었으며, 또한 매우 향상된 BX-인자(1254.5%^{2}, 450.8%^{2}와 비교하여)를 나타내었다.

[표 1]

	실험예1	실험예2	실험예3	실험예4	실험예5	비교예1
출속도 [rpm]	60	60	60	56	56	60
다이압력 [bar]	130	117	128	123	123	148
용융온도 [°C]	206	229	208	208	208	193
감인속도 [m/min]	3.19	3.2	3.2	3.1	3.1	3.2
냉각단계 b)	25°C	25°C	25°C	23°C	23°C	25°C
	spray cooling 3 m	spray cooling 3 m	spray cooling 3 m	spray cooling 3 m	spray cooling 3 m	spray cooling 3 m
	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s
냉각단계 b2)	25°C	25°C	25°C	30°C	30°C	25°C
	Ambient air 3 m	Ambient air 3 m	Ambient air 3 m	Ambient air 3 m	Ambient air 3 m	ambient air 3 m
	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s	residence time 57 s
애닐링 c)	25°C	25°C	85°C	70°C	83°C	25°C
	water bath 2 m	water bath 2 m	water bath 2 m	water bath 2 m	water bath 2 m	water bath 2 m
	residence time 38 s	residence time 38 s	residence time 38 s	residence time 38 s	residence time 38 s	residence time 38 s

<132>

[표 2]

		WAXS analysis		absolute beta-crystallinity	average beta-crystallinity		Impact strength
		K_{beta}	X_C	Beta	$Beta_{av}$	BX-factor	H50
		%	%	%	%	%²	mm
실험예 1	내측	81	50	40.5	25.1	1254.5	967
	외측	22	44	9.68			
실험예 2	내측	90	55	49.5	30.3	1665.7	1200
	외측	27	41	11.07			
실험예 3	내측	85	57	48.45	28.6	1631.6	1350
	외측	22	40	8.8			
실험예 4	내측	88	55	48.4	27.7	1524.3	936
	외측	19	37	7.03			
실험예 5	내측	89	55	48.95	27.6	1515.3	1107
	외측	15	41	6.15			
비교예 1	내측	20	49	9.8	9.2	450.8	150
	외측	20	43	8.6			

<133>

도면의 간단한 설명

<134> 도 1은 파이프 표본에 대한 충격강도와 평균 베타-결정도 사이의 정비례 관계를 나타낸다.

도면

도면1

