(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08L 23/18 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월02일
(11) 등록번호 10-0712628
(24) 등록일자 2007년04월23일

(21) 출원번호 10-2001-0007421
(22) 출원일자 2001년02월15일
심사청구일자 2005년11월07일

(65) 공개번호 10-2001-0082642
(43) 공개일자 2001년08월30일

(30) 우선권주장 2000-45104 2000년02월17일 일본(JP)
2001-6280 2001년01월15일 일본(JP)

(73) 특허권자 미쓰이 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시심바시 1-5-2

(72) 발명자 도꾸이신
일본국지바켄이찌하라시지구사가이간3미쓰이가가쿠가부시키가이샤내

(74) 대리인 문두현
문기상

(56) 선행기술조사문헌
JP 01103638 A EP 0124664 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김종섭

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 폴리-1-부텐 수지 조성물 및 그 조성물로 되는 파이프

(57) 요약

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 MFR이 0.01~50 g/10분인 폴리-1-부텐 수지와, 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리에틸렌 및/또는 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리프로필렌, 및 필요에 따라서 안료를 함유하고, 폴리에틸렌(B) 및/또는 폴리프로필렌(C)의 함량이 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서 0.001~5중량부이다. 본 발명에 의한 파이프, 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 착색 파이프는 상기 조성으로 된다. 상기 조성물은 무착색 또는 착색 파이프의 고속 성형성이 우수하여, 냉온수용 파이프, 특히 냉온수 공급용 착색 파이프의 용도로 적합하다. 본 발명의 파이프, 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 착색 파이프는 생산성이 우수하여 그들의 제조 비용을 절감할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(A) 멜트 플로우 레이트(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중)가 0.01 ~ 50 g/10분인 폴리-1-부텐 수지와,

(B) 점도 평균 분자량(Mv)이 900 ~ 29,000인 폴리에틸렌과 (C) 점도 평균 분자량(Mv)이 900 ~ 29,000인 폴리프로필렌 중 어느 하나 또는 두 가지 모두

로 되고, 또한

폴리에틸렌(B), 또는 폴리프로필렌(C), 또는 폴리에틸렌(B)과 폴리프로필렌(C)의 함량이 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서 0.001~5중량부인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

폴리에틸렌(B)의 밀도가 0.94~0.98 g/cm^{3}인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

폴리에틸렌(B)이 호모폴리에틸렌(B1)이고, 폴리프로필렌(C)이 호모폴리프로필렌(C1)인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 4.

제 1항에 있어서,

폴리에틸렌(B), 또는 폴리프로필렌(C), 또는 폴리에틸렌(B)과 폴리프로필렌(C)이 안료 분산제로써 사용되는 폴리-1-부텐 조성물.

청구항 5.

제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

안료(D)를 더 함유하는 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 6.

(A) 멜트 플로우 레이트(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중)가 0.01 ~ 50 g/10분인 폴리-1-부텐 수지와,

(D) 안료와,

안료 분산제로써

(B1) 점도 평균 분자량(Mv)이 900 ~ 29,000인 호모폴리에틸렌과 (C1) 점도 평균 분자량(Mv)이 900 ~ 29,000인 호모폴리프로필렌 중 어느 하나 또는 두 가지 모두

로 되고,

호모폴리에틸렌(B1), 또는 호모폴리프로필렌(C1), 또는 호모폴리에틸렌(B1)과 호모폴리프로필렌(C1)의 함량이 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서 0.001~5중량부인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 7.

제 1항, 제 2항, 제 3항, 제 4항 또는 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

외경이 15mm, 내경이 11mm인 파이프를 33m/분의 속도로 성형할 수 있는 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 8.

제 1항, 제 2항, 제 3항, 제 4항 또는 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

파이프 제조용인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

냉온수용 파이프 제조용인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 10.

제 9항에 있어서,

냉온수 공급용 착색 파이프용인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 11.

제 8항 기재의 폴리-1-부텐 수지 조성물로 된 파이프.

청구항 12.

제 9항 기재의 폴리-1-부텐 수지 조성물로 된 냉온수용 파이프.

청구항 13.

제 10항 기재의 폴리-1-부텐 수지 조성물로 된 냉온수 공급용 착색 파이프.

청구항 14.

제 5항에 있어서,

외경이 15mm, 내경이 11mm인 파이프를 33m/분의 속도로 성형할 수 있는 폴리-1-부텐 수지 조성물.

청구항 15.

제 5항에 있어서,

파이프 제조용인 폴리-1-부텐 수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 폴리-1-부텐 수지 조성물 및 그 조성물로 되는 파이프에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 냉온수용 파이프, 특히 냉온수 공급용 착색 파이프 등의 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물 및 그 조성물로 되는 파이프에 관한 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

폴리-1-부텐 수지는 고온에서의 크립 특성(creep property) 및 내스트레스 크랙킹성(stress cracking resistance)이 뛰어나고, 유연성이 있으며, 가공성이 좋기 때문에, 냉온수 공급용 파이프 등의 냉온수용 파이프로 적합하다.

냉온수 공급용 파이프는 일본에서는 통상 JIS 규격에 따라 착색하는 것이 의무적이며 파이프의 색상은 주로 베이지색이다. 냉온수 공급용 파이프의 사이즈는 주로 소구경에서 중구경이다(약 8~50mm).

상기 파이프의 성형 속도는 파이프의 사이즈에 따라서 다르다. 종래의 냉온수 공급용 파이프는 폴리-1-부텐 수지와, 안료와, 안료 분산제로써 저밀도 에틸렌/프로필렌 공중합체 왁스 또는 고압법 저밀도 폴리에틸렌(HPLDPE)을 열분해하여 얻어지는 왁스로 되는 수지 조성물을 사용하여 성형한다. 이 수지 조성물은 안료와 안료 분산제를 함유하지 않은 폴리-1-부텐 수지에 비해서, 파이프의 고속 성형성이 뒤떨어진다.

예를 들면, 본 발명자들이 실시한 실험에 의하면, 안료를 함유하지 않은 폴리-1-부텐 수지를 사용하면 외경 15mm, 내경 11mm의 파이프를 25m/분의 속도로 성형할 수 있었다. 반면 폴리-1-부텐, 안료(그레이색) 및 안료 분산제로서 에틸렌/프로필렌 공중합체 왁스 또는 HPLDPE를 열분해하여 얻어지는 왁스를 함유하는 수지 조성물을 사용하면, 외경 15mm, 내경 11mm인 착색 파이프의 성형 속도는 18m/분이 한계이다. 따라서, 폴리-1-부텐 수지, 안료 및 에틸렌/프로필렌 왁스로 되는 수지 조성물은 안료를 함유하지 않은 폴리-1-부텐 수지에 비해서 고속 성형성이 뒤떨어지며, 이는 폴리-1-부텐 수지에 안료를 첨가하면 파이프 성형 시에 다이 스웰비가 더 커져, 그 결과 파이프가 압출 성형기의 사이징 부분(sizing zone)에 걸려서 저항이 커지기 때문이다.

본 발명자들은 안료를 함유하지 않은 폴리-1-부텐 수지 조성물과 거의 동일하거나 또는 더 높은 성형 속도로 냉온수 공급용 파이프를 제조할 수 있는, 안료를 함유하는 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻고자 예의 연구한 결과, 파이프 성형 속도에 영향을 미치는 다이 스웰비가 폴리-1-부텐 수지 조성물에 함유된 안료 분산제의 종류에 크게 의존함이 판명되었다. 본 발명자들이 더 연구한 결과:

특정 멜트 플로우 레이트를 갖는 폴리-1-부텐 수지와 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리에틸렌 및/또는 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리프로필렌을 함유하고, 또한 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌의 함량이 폴리-1-부텐 수지 100중량부에 대해서 0.001~5중량부인 폴리-1-부텐 수지 조성물을 사용함으로서, 외경이 15mm이고, 내경이 11mm인 파이프를, 안료를 함유하지 않는 공지의 폴리-1-부텐 수지보다 고속으로(예를 들면, 33m/분) 제조할 수 있고,

또한, 특정 멜트 플로우 레이트를 갖는 폴리-1-부텐 수지와, 안료와, 안료 분산제로써 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 호모폴리에틸렌 및/또는 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 호모폴리프로필렌을 함유하고, 호모폴리에틸렌 및/또는 호모폴리프로필렌의 함량이 폴리-1-부텐 수지 100중량부에 대해서 0.001~5중량부인 폴리-1-부텐 수지 조성물을 사용함으로서, 외경이 15mm이고 내경이 11mm인 파이프를 33m/분의 속도로 성형할 수 있음을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

본 발명은 상기와 같은 종래에 수반된 문제를 해결하기 위한 것으로, 냉온수용 파이프, 특히 냉온수 공급용 착색 파이프 등의 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물의 제공 및 상기 조성물로 되는 파이프를 제공함을 목적으로 한다.

발명의 구성

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은:

(A) 멜트 플로우 레이트(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중)가 0.01~50 g/10분인 폴리-1-부텐 수지, 및

(B) 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리에틸렌 및/또는

(C) 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 폴리프로필렌을 함유하고,

폴리에틸렌(B) 및/또는 폴리프로필렌(C)의 함량이 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서 0.001~5중량부이다.

폴리에틸렌(B)의 밀도는 0.94~0.98 g/cm^3인 것이 바람직하다.

폴리에틸렌(B)은 호모폴리에틸렌(B1)이고, 폴리프로필렌(C)은 호모폴리프로필렌(C1)인 것이 바람직하다.

상기 폴리에틸렌(B) 및/또는 폴리프로필렌(C)은 안료 분산제로써 사용되어도 좋다. 즉, 본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물 중에는 안료(D)를 더 함유시킬 수 있다.

본 발명에 의한 안료(D)를 함유하는 폴리-1-부텐 수지 조성물은,

(A) 멜트 플로우 레이트(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중)가 0.01~50 g/10분인 폴리-1-부텐 수지,

(D) 안료, 및

안료 분산제로써

(B1) 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 호모폴리에틸렌 및/또는

(C1) 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000인 호모폴리프로필렌을 함유하고,

호모폴리에틸렌(B1) 및/또는 호모폴리프로필렌(C1)의 함량이 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서 0.001~5중량부이다.

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 외경이 15mm이고 내경이 11mm인 파이프를 33m/분의 속도로 성형할 수 있는 폴리-1-부텐 수지 조성물이 바람직하다.

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 냉온수용 파이프, 특히 냉온수 공급용 착색 파이프 등의 파이프 제조에 적합하게 사용된다.

본 발명에 의한 파이프, 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 착색 파이프는 상술한 본 발명의 폴리-1-부텐 수지 조성물로 된다.

이하에서, 본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물과 그 조성물로 되는 파이프를 구체적으로 설명한다.

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 특정 폴리-1-부텐 수지(A), 특정 폴리에틸렌(B) 및/또는 특정 폴리프로필렌(B), 및 필요에 따라서, 안료(D)를 함유한다.

폴리-1-부텐 수지(A)

본 발명에 사용되는 폴리-1-부텐 수지(A)는, 예를 들어, 1-부텐의 단독 중합체, 또는 1-부텐과 에틸렌 또는 프로필렌 등의 1-부텐 이외의 α-올레핀을 공중합시킴으로서 얻어지는 1-부텐/α-올레핀의 공중합체이다.

상기 1-부텐/α-올레핀 공중합체에서, 1-부텐 이외의 α-올레핀으로부터 유도되는 구성단위의 함량은 40몰% 이하이고, 바람직하게는 20몰% 이하, 더욱 바람직하게는 10몰% 이하이다.

상기 1-부텐/α-올레핀 공중합체의 조성은, 통상 10mm의 직경을 갖는 시료관 중에 1-부텐/α-올레핀 공중합체 200mg을 헥사클로로부타디엔 1㎖에 균일하게 용해시킴으로서 얻어지는 시료 용액의 ^{13}C-스펙트럼을, 측정온도 120℃, 측정 주파수 25.05MHz, 스펙트럼 폭 1500Hz, 펄스 반복시간 4.2sec, 펄스 폭 6μsec의 측정 조건하에서, 측정함으로써 결정한다.

본 발명에서 사용되는 폴리-1-부텐 수지(A)의 멜트 플로우 레이트(MFR, ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중)는 0.01~50 g/10분, 바람직하게는 0.05~10 g/10분, 더욱 바람직하게는 0.1~0.8 g/10분이다. 상기 범위의 멜트 플로우 레이트를 갖는 폴리-1-부텐 수지(A)는 가요성이 있고, 내크립성, 내충격성, 내마모성, 내약품성 및 내스트레스 크랙킹성 등이 우수하다.

상기 폴리-1-부텐 수지(A)는 종래 공지의 제조 방법, 예를 들면, 지글러-나타 촉매 또는 메탈로센 촉매의 존재 하에서, 1-부텐 단독 또는 1-부텐과 에틸렌 또는 프로필렌 등의 1-부텐 이외의 α-올레핀을 공중합함으로서 제조할 수 있다.

폴리에틸렌(B)

본 발명에서 사용되는 폴리에틸렌(B)은 호모폴리에틸렌(B1), 또는 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀을 공중합시킴으로서 얻어지고, 에틸렌으로부터 유도되는 구성 단위 함유량이 50몰% 이상 100몰% 미만인 에틸렌/α-올레핀 공중합체(B2)이다.

탄소수 3~20의 α-올레핀의 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 폴리에틸렌(B)은, 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000, 바람직하게는 2,000~20,000이다. 상기 범위의 점도 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌(B), 바람직하게는 호모폴리에틸렌(B1)을 사용하면, 무착색 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

안료(D)를 폴리에틸렌(B), 바람직하게는 호모폴리에틸렌(B1)과 함께 사용할 경우, 이 폴리에틸렌(B)은 안료 분산제로써 작용하므로, 착색 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

폴리에틸렌(B)의 점도 평균 분자량(Mv)은 하기의 방법으로 측정한다. 시료의 데카린 용액의 비점도를 135℃에서, 아틀란틱(Atlantic)형 점도계를 사용하여 낙하시간(sec)를 자동적으로 측정한다. 고유점도[η]와 하기 식으로부터, 점도 평균 분자량(Mv)을 구한다.

$\eta SP = (t - t_0) / t_0$

(식 중, ηSP는 비점도이고, t_0는 데카린의 낙하시간(sec), t는 시료 용액의 낙하시간(sec)이다.)

C = 시료 중량 / 0.549358

(식 중, C는 용액의 농도이다.)

$(\eta) = \eta SP / C(1+ K \cdot \eta SP)$

(식 중, K는 정수이고, 0.28이다.)

$Mv = 5.37 \times 10^4 \times (\eta)^{1.37}$

본 발명에 사용되는 호모폴리에틸렌(B1) 등의 폴리에틸렌(B)의 밀도(JIS K 6760)는 0.94~0.98g/cm^3, 바람직하게는 0.95~0.98g/cm^3의 범위인 것이 요망된다.

또한 상기 폴리에틸렌(B)의 X선 회절법으로 측정한 결정화도는 80~95%인 것이 요망된다.

저분자량 및 고밀도 폴리에틸렌(B)은 지글러형 올레핀 중합 촉매 등의 종래 공지의 올레핀 중합 촉매의 존재 하에서, 에틸렌을 중합시키거나 또는 에틸렌과 탄소수 3~20의 α-올레핀을 공중합시킴으로서 직접 제조함이 바람직하다. 또 폴리에틸렌(B)이 고분자량 폴리에틸렌의 열분해물이어도 좋다.

상기 폴리에틸렌(B)는 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서, 0.001~5중량부, 바람직하게는 0.001~2중량부, 더욱 바람직하게는 0.001~0.5중량부로 사용된다. 폴리에틸렌(B), 특히 호모폴리에틸렌(B1)을 상기 양으로 사용하면, 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

<u>폴리프로필렌(C)</u>

본 발명에 사용되는 폴리프로필렌(C)은 호모폴리프로필렌(C1)이거나, 또는 프로필렌과 프로필렌 이외의 탄소수 2~20의 α-올레핀을 공중합시킴으로서 얻어지고 프로필렌으로부터 유도되는 구성단위 함유량이 50몰% 이상 100몰% 미만인 프로필렌/α-올레핀 공중합체(C2)이다.

프로필렌 이외의 탄소수 2~20의 α-올레핀의 예로는 에틸렌, 1-부텐, 1-펜텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-트리데센, 1-테트라데센, 1-펜타데센, 1-헥사데센, 1-헵타데센, 1-옥타데센, 1-노나데센, 1-에이코센 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에틸렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐이 바람직하다.

본 발명에 사용되는 폴리프로필렌(C)은 점도 평균 분자량(Mv)이 900~29,000, 바람직하게는 3,000~29,000, 더욱 바람직하게는 7,000~29,000이다. 상기 범위의 점도 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌(C), 바람직하게는 호모폴리프로필렌(C)을 사용하면, 무착색 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

안료(D)를 폴리프로필렌(C), 바람직하게는 호모폴리프로필렌(C1)과 함께 사용할 경우, 폴리프로필렌(C)은 안료 분산제로써 작용하므로, 착색 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

상기 폴리프로필렌(C)의 점도 평균 분자량(Mv)은 폴리에틸렌(B)의 점도 평균 분자량(Mv)의 측정 방법과 동일하게 측정한다. 하지만, 이 경우, 상기 식 중의 정수 K는 0.38이다.

본 발명에 사용되는 호모폴리프로필렌(C1) 등의 폴리프로필렌(C)의 밀도(JIS K 6760)는 0.89~0.93g/cm^3인 것이 요망된다.

상기 폴리프로필렌(C)의 X-선 회절법으로 측정한 결정화도는 50~70%인 것이 요망된다.

호모폴리프로필렌(C1) 등의 저분자량 폴리프로필렌(C)은 점도 평균 분자량이 29,000 이상인 호모폴리프로필렌의 열분해에 의해 얻어지는 생산물이어도 좋고, 또는 점도 평균 분자량이 900~29,000인 호모폴리프로필렌을 직접 중합하여 얻어지는 것이어도 좋다.

저분자량 프로필렌/α-올레핀 공중합체(C2)는 지글러형 올레핀 중합 촉매 등의 종래 공지의 올레핀 중합 촉매의 존재 하에서, 프로필렌과 프로필렌 외의 탄소수 2~20의 α-올레핀을 공중합시킴으로서 직접 제조함이 바람직하다.

상기 폴리프로필렌(C)은 폴리-1-부텐(A) 100중량부에 대해서, 0.001~5중량부, 바람직하게는 0.001~2중량부, 더욱 바람직하게는 0.001~0.5중량부로 사용한다. 상기 폴리프로필렌(C), 특히 호모폴리프로필렌(C1)을 상기와 같은 양으로 사용하면, 파이프의 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물을 얻을 수 있다.

안료(D)

본 발명에 필요에 따라서 사용되는 안료(D)는 종래 공지의 안료이고, 냉온수 공급용 파이프 등의 냉온수용 파이프에 통상 사용되는 안료이다.

상기 안료의 예로는 카본 블랙, 루틸 티타늄, 울트라마린, 이소인돌레논 레드, 티타늄 옐로우, 퀴나크리돈 레드, 페릴렌 레드, 축합 아조 레드, 이소인돌레논 오렌지, 이소인돌레논 옐로우, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 레드 아이론 옥사이드 등을 들 수 있다.

이들 안료는 1종 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

안료(D)의 사용량은 착색하고자 하는 파이프의 색이나, 안료의 종류 등에 따라 다르나, 통상 폴리-1-부텐 수지(A) 100중량부에 대해서, 0.05~10중량부 사용한다.

폴리-1-부텐 수지 조성물

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 상술한 바와 같이 폴리-1-부텐 수지(A), 폴리에틸렌(B) 및/또는 폴리프로필렌(C), 및 필요에 따라서, 안료(D)를 함유한다.

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물로는 외경이 15mm, 내경이 11mm인 무착색 또는 착색 파이프를 33m/분의 속도로 성형할 수 있는 폴리-1-부텐 수지 조성물이 바람직하다.

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은, 예를 들면, 이들 구성성분을 상기의 특정 비율로 용융혼련하여 제조할 수 있다.

상기 혼련은 1축 압출기, 2축 압출기, 2축 혼련기, 반바리 믹서 등의 혼련 장치를 사용하여 실시할 수 있다.

또한 본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 폴리-1-부텐 수지(A), 폴리에틸렌(B) 및/또는 폴리프로필렌(C), 및 필요에 따라서 안료(D)로 되는 마스터배치 (masterbatch)와 폴리-1-부텐 수지를 용융혼련함으로서 제조할 수 있다. 본 발명의 폴리-1-부텐 수지 조성물을 마스터배치를 사용하여 제조함이 합리화에 따른 비용 절감의 관점에서 바람직하다.

본 발명의 폴리-1-부텐 수지 조성물에, 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위내에서 필요에 따라 내열 안정제, 내후 안정제, 대전 방지제, 항진균제(mildewproo fing agent), 녹방지제(rust preventive), 윤활제, 충전제 등을 첨가할 수 있다.

파이프

본 발명에 의한 파이프, 즉 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 착색 파이프는 상술한 폴리-1-부텐 수지 조성물로 된다. 파이프의 색에는 특별한 제한이 없으나, 그레이나 베이지색이 일반적인 색상이며, 다른 색이어도 좋다.

본 발명에 의한 파이프, 즉 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 파이프의 형상에 특별한 제한은 없고, 단면 형상이 원형 또는 다각형 등이어도 좋다.

이들 파이프는 통상 내경이 3~500mm, 외경이 5~600mm, 벽 두께가 1~50mm이다.

본 발명에 의한 파이프, 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 착색 파이프는 종래 공지의 압출 성형법으로 제조할 수 있다.

[실시예]

본 발명을 이하의 예에 의하여 더 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 예에만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

먼저, 폴리-1-부텐 수지(PB, 밀도(ASTM D 1505):0.918g/cm^3, 멜트 플로우 레이트(ASTM D 1238, 190℃, 2.16kg 하중):0.5g/10분) 69.3중량부, 티타늄 화이트 16.7중량부, 카본 블랙 0.4중량부, 울트라마린 3.6중량부 및 안료 분산제로써 호모폴리에틸렌(PE(1), 점도 평균 분자량(Mv):4,000, 밀도(JIS K 6760):0.98g/cm^3, 결정화도:85%, 융점:126℃) 10중량부로 되는 마스터배치 100중량부를 제조하였다.

그 다음, 상기 마스터배치 2중량부와 폴리-1-부텐 수지(PB) 98중량부를, 펠렛타이저(pelletizer)가 부착된 1축 압출기를 사용하여 200℃에서 용융혼련하고, 과립화하여 폴리-1-부텐 수지 조성물의 펠렛을 얻었다.

이 폴리-1-부텐 수지 조성물의 펠렛을 하기의 조건 하에서 압출 성형하여 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 얻었다. 상기 파이프의 성형 속도는 33m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

압출 성형 조건

압출기 : 기어 펌프 부착 압출기(기기번호:SX-90)(이케가이 K.K.제)

온도설정 : C1/C2/C3/C4/C5/AD/GP/D1/D2/D3

= 160/170/180/180/180/180/180/160/160/160℃

파이프 사이즈 : 외경=15mm, 내경=11mm, 벽두께=2mm

다이 형상 : 다이 내경=15mm, 핀 외경=7mm, 랜드 길이=20mm

진공도 : 40mmHg

냉각온도 : 15℃

상기 파이프로부터, 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 하기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

인장 시험

인장 시험은 하기의 조건 하에서 실시하였다.

시험편 사이즈 : 2mm(두께) × 60mm(길이) ×5mm(폭)

측정 온도 : 23℃

인장 속도 : 50mm/분

실시예 2

호모폴리에틸렌(PE(1)) 10중량부 대신에, 호모폴리에틸렌(PE(2), 점도 평균 분자량(Mv):8,000, 밀도(JIS K 6760) :0.97g/cm^3, 결정화도:84%, 융점:127℃) 10중량부를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 마스터배치 100.0중량부를 제조하였다. 이 마스터배치를 사용하여, 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

그 다음, 상기 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 사용하여, 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 33m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터, 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 3

호모폴리에틸렌(PE(1)) 10중량부 대신에, 호모폴리에틸렌(PE(1)) 5중량부, 호모폴리에틸렌((PE(2)) 5중량부를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 마스터배치 100.0중량부를 제조하였다. 이 마스터배치를 사용하여, 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

그 다음, 상기 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 사용하여, 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 실시예 1과 동일한 방식으로 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 33m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터, 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 4

호모폴리에틸렌(PE(1)) 10중량부 대신에, 폴리프로필렌을 열분해하여 얻어진 호모폴리프로필렌(PP(1), 점도 평균 분자량(Mv):19,000, 밀도(JIS K 6760): 0.90 g/cm^3, 결정화도:60%, 융점:143℃ 및 150℃) 10중량부를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 마스터배치 100.0중량부를 제조하였다. 이 마스터배치를 사용하여, 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

그 다음, 상기 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 사용하여, 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 33m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 1

호모폴리에틸렌(PE(1)) 10중량부 대신에, 에틸렌/프로필렌 공중합체 왁스(PE(3), 점도 평균 분자량(Mv):3,000, 밀도(JIS K 6760):0.93g/cm^3, 결정화도 :70%, 융점:107℃) 10중량부를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 마스터배치 100.0중량부를 제조하였다. 이 마스터배치를 사용하여, 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

그 다음, 상기 폴리-1-부텐 수지 조성물의 팰렛을 사용하여, 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 실시예 1과 동일한 방식으로 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 18m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터, 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 2

호모폴리에틸렌(PE(1)) 10중량부 대신에, HPLDPE를 열분해하여 얻어진 왁스(PE(4), 점도 평균 분자량(Mv):4,300, 밀도(JIS K 6760):0.92g/cm^3, 결정화도 :54%, 융점:105℃) 10중량부를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 마스터배치 100.0중량부를 제조하였다. 이 마스터배치를 사용하여, 폴리-1-부텐 수지 조성물의 펠렛을 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

그 다음, 상기 폴리-1-부텐 수지 조성물의 펠렛을 사용하여, 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 그레이색 파이프를 실시예 1과 동일한 방식으로 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 18m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

참고예

실시예 1의 폴리-1-부텐 수지 조성물 대신에, 폴리-1-부텐 수지(PB)만을 사용한 것 외에는, 실시예 1과 동일한 방식으로 외경이 15mm, 내경이 11mm, 벽 두께가 2mm인 파이프를 제조하였다. 상기 파이프의 성형 속도는 25m/분이었고, 파이프의 외형은 양호하였다.

상기 파이프로부터 인장 항복점 응력 및 인장 신율 측정용 시험편을 제조하였다. 이 시험편을 상기의 인장 시험에 따라서 인장 항복점 응력 및 인장 신율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

실시예 5~8

안료 분산제를 표 1에 나타낸 양으로 사용한 것 외에는, 실시예 1 또는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 3, 4

안료 분산제를 표 1에 나타낸 양으로 사용한 것 외에는, 비교예 2와 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 5

안료 분산제로써 PE(3), PE(4)를 표 1에 나타낸 양으로 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

<표 1>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	참고예
안료 분산제							
종류	PE(1)	PE(2)	PE(1)／PE(2)	PP(1)	PE(3)	PE(4)	—
배합량 (중량부)	0.204	0.204	0.102／0.102	0.204	0.204	0.204	—
파이프 성형 속도(m/분)	33	33	33	33	18	18	25
파이프 색	그레이	그레이	그레이	그레이	그레이	그레이	
파이프 물성							
인장 항복점 응력(MPa)	18	18	18	18	18	18	18
인장 신율 (%)	160	160	160	165	140	140	160

	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	비교예 3	비교예 4	비교예 5
안료 분산제							
종류	PE(1)	PE(1)	PE(1)／PE(2)	PP(1)／PE(2)	PE(4)	PE(4)	PE(3)／PE(4)
배합량 (중량부)	2.00	5.00	1.00／1.00	2.50／2.50	2.00	5.00	2.50／2.50
파이프 성형 속도 (m／min.)	33	33	33	33	18	15	15
파이프 색	그레이	그레이	그레이	그레이	그레이	그레이	그레이
파이프 물성							
인장 항복점 응력 (MPa)	18	18	18	18	18	18	18
인장 신율 (%)	160	165	160	165	135	125	125

(주1) 실시예1~8 및 비교예1~5에서는 마스터배치를 사용하여 폴리-1-부텐 수지 조성물을 제조하였다.

(주2) 표에서의 안료 분산제의 배합량은 각각 폴리-1-부텐 수지 100중량부에 대한 것이다.

실시예 9~12, 비교예 6, 7

안료를 사용하지 않은 것 외에는 실시예 1~4, 비교예 1, 2와 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

실시예 13~16, 비교예 8~10

안료를 사용하지 않은 것 외에는 실시예 5~8, 비교예 3~5와 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과를 표 2에 나타낸다.

<표 2>

		실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 6	비교예 7
폴리에틸렌, 폴리프로필렌							
종류		PE(1)	PE(2)	PE(1)/PE(2)	PP(1)	PE(3)	PE(4)
배합량 (중량부)		0.204	0.204	0.102/0.102	0.204	0.204	0.204
파이프 성형 속도	(m/min.)	33	33	33	33	18	18
파이프의 물성							
인장 항복점 응력	(MPa)	18	18	18	18	18	18
인장 신율	(%)	160	160	160	160	140	140

		실시예 13	실시예 14	실시예 15	실시예 16	비교예 8	비교예 9	비교예 10
폴리에틸렌, 폴리프로필렌								
종류		PE(1)	PE(1)	PE(1)/PE(2)	PP(1)/PE(2)	PE(4)	PE(4)	PE(3)/PE(4)
배합량 (중량부)		2.00	5.00	1.00/1.00	2.50/2.50	2.00	5.00	2.50/2.50
파이프 성형 속도	(m/min.)	33	33	33	33	18	15	15
파이프 물성								
인장 항복점 응력	(MPa)	18	18	18	18	18	18	19
인장 신율	(%)	160	165	160	165	130	125	125

(주1) 실시예 9~16 및 비교예 6~10에서는, 마스터배치를 사용하여 폴리-1-부텐 수지 조성물을 제조하였다.

(주2) 표에서의 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 배합량은 각각 폴리-1-부텐 수지 100중량부에 대한 것이다.

발명의 효과

본 발명에 의한 폴리-1-부텐 수지 조성물은 특정 폴리-1-부텐 수지에 부가하여, 특정 폴리에틸렌 및/또는 특정 폴리프로필렌 및 필요에 따라서 안료를 함유하므로, 그 조성물은 착색 또는 무착색 파이프의 고속 성형성이 우수하다. 상기 조성물을 사용하면, 종래 공지의 무착색 파이프를 제조할 때의 최고 성형 속도(25m/분)와 거의 같거나 또는 더 높은 성형 속도로, 착색 또는 무착색 파이프를 제조할 수 있기 때문에, 냉온수용 파이프, 특히 냉온수 공급용 착색 파이프의 용도로 적합하다.

본 발명에 의한 파이프, 냉온수용 파이프 및 냉온수 공급용 파이프는 고속 성형성이 우수한 폴리-1-부텐 수지 조성물로 되기 때문에, 생산성이 우수하여 생산비용을 절감할 수 있다.