

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ F16L 11/12	(45) 공고일자 1999년04월01일	(11) 등록번호 특0185010
(21) 출원번호 특1996-006194	(65) 공개번호 특1996-034834	(24) 등록일자 1998년12월22일
(22) 출원일자 1996년03월08일	(43) 공개일자 1996년10월24일	
(30) 우선권주장 95 02751 1995년03월09일 프랑스(FR)		
(73) 특허권자 엘프 아토켄 에스. 에이. 프랑스공화국 오-드-센느 뷁또 라 데팡스 10 꾸르 미술레 4 에 8	앙리 니일	
(72) 발명자 다니엘 시우르 프랑스공화국 78500 사르투르빌르 아브뉴 루즈벨트 39 올리비에 데니자르 프랑스공화국 69390 밀레리 슈맹 데 가르 11 브뤼노 에살리에 프랑스공화국 75006 파리 볼르바르 뒤 몽빠르나스 13		
(74) 대리인 윤여범, 박해선		

심사관 : 이재춘

(54) 휘발유 이송용 폴리아미드 기재 파이프

요약

본 발명은 폴리아미드 및 폴리올레핀의 혼합물과 폴리아미드 매트릭스를 함유하고 있는 내층과 폴리아미드를 함유하고 있는 외층, 그리고 상기 외층과 내층 사이에 임의적으로 EVA층을 포함하는 파이프에 관한 것이다.

이들 파이프는 특히 알콜-함유 휘발유가 투과되지 않는다.

명세서

[발명의 명칭]

휘발유 이송용 폴리아미드 기재 파이프

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 휘발유 이송용 폴리아미드 기재 파이프, 더욱 구체적으로는 자동차의 휘발유 탱크로부터 엔진에 휘발유를 이송하기 위한 파이프, 및 주유소에서 탄화수소를 이송하기 위한 파이프에 관한 것이다.

안전과 환경 보호 목적으로 자동차 메이커들은 휘발유 파이프에 강도와 유연성과 같은 기계적인 특성과 높은 투과 저항성을 부여하고 있다. 이 파이프들은 가능한 석유화학제품과 이들의 첨가제, 특히 메탄올 또는 에탄올을 투과시키지 않아야 한다.

폴리아미드류는 상기 이러한 모든 성질을 나타내지만, 우수한 저온 기계적 성질을 나타내기 위해서는 가소화되어야 한다. 그러나, 가소화된 폴리아미드는 가소화되지 않은 폴리아미드 보다도 탄화수소, 특히 무납 휘발유에 대한 투과성이 높다.

출원인 회사는 이제 휘발유에 대해 아주 낮은 투과율과 우수한 기계적 성질을 가지고 있는 폴리아미드 기재 파이프를 발견하였다.

본 발명은 폴리아미드 및 폴리올레핀의 혼합물과 폴리아미드 매트릭스를 함유하고 있는 내층과 폴리아미드를 함유하고 있는 외층을 포함하는 파이프에 관한 것이다.

내층의 폴리아미드 매트릭스가 사용되는 경우 어떤 폴리아미드라도 사용될 수 있다.

폴리아미드는 아미노카프론, 7-아미노헵타논, 11-아미노운데칸 및 12-아미노도데칸 산과 같은 한 종 이상의 아미노 산의 혹은 카프로락탐, 오에난토락탐 및 라우릴락탐과 같은 한 종 이상의 락탐; 헥사메틸렌디아민, 도데카메틸렌디아민, 메타-크실릴렌디아민, 비스-p-아미노시클로헥실메탄 및 트리메틸헥사메틸렌디아민과 같은 디아민과 이소프탈산, 테레프탈산, 아디프산, 아젤라산, 수베르산, 세바신산 및 도데칸디카르복실산과 같은 이산의 하나 이상의 염 또는 혼합물의; 혹은 코폴리아미드를 생성하는 상기 모든 단량체의 혼합물의 축합 생성물을 뜻한다.

폴리아미드 혼합물이 사용될 수도 있다. PA-6 및 PA-6,6 및 PA-12가 유리하게 사용될 수도 있다.

폴리올레핀은 에컨대, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐 단위 등과 같은 올레핀 단위를 함유하는 중합체를 의미한다.

그 예로는 -폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 에틸렌과 알파-올레핀의 공중합체(이들 생성물은 말레인산 무수

물과 같은 불포화 카르복실산 무수물 혹은 글리시딜 메타아크릴레이트와 같은 불포화 에폭시드로 그래프 트될 수 있음); -(i) 불포화 카르복실산, 그의 염 및 그의 에스테르, (ii) 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, (iii) 불포화 디카르복실산, 그의 염, 그의 에스테르, 그의 하프-에스테르 및 그의 무수물, (iv) 불포화 에폭시드로부터 선택된 한종 이상의 생성물과 에틸렌의 공중합체(이들 에틸렌 공중합체는 불포화 디카르복실산 또는 불포화 에폭시드의 무수물로 그래프 트될 수도 있음); - 임의적으로 말레인화된 스티렌/에틸렌-부텐/스티렌(SEBS) 블록 공중합체를 들 수 있다.

이들 폴리올레핀중 두종 이상의 혼합물이 사용될 수도 있다.

유리하게 사용되는 것으로는 하기의 것을 들 수 있다:

- 폴리에틸렌,
- 에틸렌과 알파 올레핀의 공중합체,
- 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트의 공중합체,
- 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트/말레인산 무수물의 공중합체(말레인산 무수물은 그래프 트되거나 공중합된 것임),
 - 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트/글리시딜 메타아크릴레이트의 공중합체(글리시딜 메타아크릴레이트는 그래프 트되거나 공중합된 것임),
- 폴리프로필렌.

만약 폴리올레핀의 관능기를 거의 가지고 있지 않거나 소량 가지고 있다면 폴리아미드 매트릭스의 형성을 용이하게 만들도록 상용화제를 첨가하는 것이 추천된다. 그렇게 함으로써 상용화를 용이하게 할 수 있다.

상용화제는 폴리아미드와 폴리올레핀을 상용화시키는 그 자체 알려진 생성물이다.

그 예로서 하기의 것을 들 수 있다:

- 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 공중합체 및 에틸렌-부텐공중합체(이들 모든 생성물은 말레인산 무수물 또는 글리시딜 메타아크릴레이트로 그래프 트되어 있음),
- 에틸렌/알킬(메트)아크릴레이트/말레인산 무수물 공중합체(말레인산 무수물이 그래프 트되어 있거나 공중합되어 있음),
- 에틸렌/비닐 아세테이트/말레인산 무수물 공중합체(말레인산 무수물이 그래프 트되어 있거나 공중합되어 있음),
- 말레인산 무수물이 글리시딜 메타아크릴레이트로 대체되어 있는 상기 두 공중합체,
- 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체, 임의의 그의 염,
- 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 에틸렌 프로필렌 공중합체(이들 중합체는 아민과 반응성이 있는 부위를 가지고 있는 생성물로 그래프 트되어 있으며, 이들 그래프 트는 공중합체는 이후에 하나의 아민 말단을 가지고 있는 폴리아미드 또는 폴리아미드 올리고머와 이후에 축합된다).

이들 생성물은 특허 FR 2 291 225와 EP 342 066호에 기재되어 있으며, 그 내용이 본 출원 명세서에 수록되어 있다.

내층에서 매트릭스를 형성하는 폴리아미드의 함량은 폴리올레핀 5 내지 50 부당 50 내지 95부이다.

상용화제의 양은 폴리아미드 매트릭스 내 작은 덩어리(nodule) 형태로 분산될 폴리올레핀에 대해 충분한 양이다. 그 양은 폴리올레핀의 중량으로 20%까지이다. 내층의 이들 중합체는 용융 상태에서 혼합하는 통상의 기술(이축 스크류, Buss, 단축 스크류)에 따라 폴리아미드, 폴리올레핀 및 임의의 상용화제를 혼합함으로써 제조된다.

내층은 유리하게는 폴리아미드 6(PA-6) 또는 66(PA-6,6)의 매트릭스를 포함한다. 이들 매트릭스에 저밀도 폴리에틸렌과 알킬(메트)아크릴레이트 및 말레인산 무수물 또는 글리시딜 메타아크릴레이트의 에틸렌 공중합체의 혼합물의 작은 덩어리나 혹은 폴리프로필렌의 작은 덩어리가 분산되어 있다.

그러한 제품은 특허 US 5 070 145 및 EP 564 338에 기재되어 있다.

폴리프로필렌의 경우, 상용화제가 첨가되는데, 이것은 유리하게는 프로필렌 단위가 지배적이며, 말레인산 무수물로 그래프 트되어 있고, 이후에 모노아민 카프로락탐 올리고머와 축합되는 에틸렌/프로필렌 공중합체이다.

내층의 폴리아미드와 폴리올레핀의 혼합물은 가소화될 수 있으며 임의적으로 카본 블랙 등과 같은 충전제를 함유할 수도 있다.

그러한 폴리아미드와 폴리올레핀의 혼합물은 미합중국 특허 제 5 342 886호에 기재되어 있다.

본 발명의 바람직한 구현예에 따라, 내층에서 폴리아미드의 양은 폴리아미드/폴리올레핀 혼합물 100부당 50 내지 75부이다.

예를 들어 하기 혼합물(중량%)이 사용될 수도 있다:

1) - PA-6 55 내지 70%

- 말레인산 무수물로 그래프 트되어 있고, 이후에 모노아민 카프로락탐 올리고머와 축합되는 폴리프로필렌을 지배적으로 함유하고 있는 에틸렌/프로필렌 공중합체 5 내지 15%,

- 폴리프로필렌 전체를 100%로 만드는 나머지 양;

2) - PA-6 55 내지 70%

- (i) 알킬 (메트) 아크릴레이트 또는 불포화 카르복실산의 비닐 에스테르 및 (ii) 불포화 카르복실산의 무수물 혹은 그라프트되거나 공중합된 불포화 에폭시드와 에틸렌의 공중합체 한 종 이상 5 내지 15%,

- 폴리에틸렌 나머지 양.

외층의 폴리아미드는 내층의 경우에 상기에서 언급된 폴리아미드로부터 선택될 수도 있다. 폴리아미드 11 또는 폴리아미드 12가 유리하게 사용된다. 외층의 폴리아미드는 가소화되는 것이 유리하다.

부틸벤젠술폰아미드(BBSA)와 같은 통상의 가소제와 폴리아미드 블록과 폴리에테르 블록을 함유하는 중합체를 사용할 수 있다. 이들 블록 중합체는 카르복실산 말단을 가진 폴리아미드 블록과 폴리에테르디올이나 폴리에테르디아민 또는 이들 폴리에테르의 혼합물의 축합 반응으로부터 얻어진다. 외층은 또한 산화방지제와 카본 블랙과 같은 종래의 충전제를 함유할 수도 있다.

내층은 외층과 효율적으로 결합되는 것이 바람직하다. 두층이 결합되지 않은 파이프는 열 성형시에 쉽게 접혀지거나 휘어지지 않을 수 있다. 그러한 경우 조작 동안 가장 얇은 물질이 주름을 형성한다.

더욱이, 상기 두층이 서로 충분히 접촉되지 않는다면, 두층 사이에 가능한 증기의 축합 반응은 시간의 경과에 따라 파이프의 가장 얇은 부분을 변형시킬 수도 있다. 덧붙여, 파이프는 커플링에 의해 휘발유 탱크와, 기화기 뿐만아니라 그자신도 서로 연결되기 때문에, 두개의 분리된 층을 가지고 있다면 누출을 방지할 수 없다. 마지막으로, 내층의 두께가 아주 작고 접착이 없을 경우, 파이프내 부분 진공이 내층을 비가역적으로 변형시켜 파이프를 사용할 수 없게 만든다.

본 발명의 파이프는 공압출에 의해 제조될 수도 있다. 내층이 외층에 충분히 접촉되지 않는다면 공압출 바인더를 이들 사이에 위치시킬 수도 있다.

그러한 바인더의 예로는 하기의 것을 들 수 있다:

- 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌과 하나 이상의 알파-올레핀의 공중합체 및 이들 중합체의 혼합물(이들 중합체는 말레인산 무수물과 같은 불포화 카르복실산 무수물로 그라프트되어 있으며, 또한 상기 그라프트 중합체 및 상기 그라프트되지 않은 중합체의 혼합물을 사용할 수 있다);

- (i) 불포화 카르복실산, 그의 염 및 그의 에스테르, (ii) 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, (iii) 불포화 디카르복실산, 그의 염, 그의 에스테르, 그의 하프-에스테르 및 그의 무수물, 및 (iv) 불포화 에폭시드로부터 선택된 한 종 이상의 생성물과 에틸렌의 공중합체(이들 공중합체는 말레인산 무수물과 같은 불포화 디카르복실산, 또는 글리시딜 메타아크릴레이트와 같은 불포화 에폭시드로 그라프트되어 있음).

또한 바인더의 층을 사용하지 않고 이들의 결합력을 향상시키는 생성물을 각 층에 또는 한 층에 첨가할 수 있다. 이러한 생성물은 상기에 기재한 바인더일 수도 있다.

본 발명의 범위를 벗어나지 않는 범위에서 내층과 외층 사이에 다른 층을 위치시킬 수 있다. 즉 다시말해 내층/외층을 자기는 대신에 내층/다른층/외층을 가질 수 있다. 또한 상기에서 외층과 부가적인 층 사이에 결합력이 불충분할 경우, 바인더 층의 경우에 상기에서 설명한 것과 같이 상기 두층 사이에 바인더 층을 위치시킬 필요도 있다. 유사하게, 내층과 부가적인 층 사이에 부가적인 층은 결정을 가지고 있으며 리사이클되는 본 발명의 파이프로부터 발생하는 중합체의 혼합물로 구성될 수도 있다.

본 발명의 다른 구현예에 따라, 에틸렌 단위와 비닐 알콜 단위(EVOH)를 포함하는 중합체 층이 내층과 외층 사이에 위치될 수도 있다.

또한 상기에 설명한 것과 같이, 바인더가 사용될 수도 있다.

내층/EVOH/바인더/외층의 구조가 유리하게 사용된다.

자동차 탱크로부터 엔진으로 휘발유를 이송하는 파이프의 외부 직경은 일반적으로 6 내지 12mm이며 그 두께는 0.8 내지 2mm이다. 내층은 50 μ m 이상이며, 바람직하게는 100 내지 500 μ m이다.

임의의 바인더 층은 10 μ m 이상이며 바람직하게는 20 내지 100 μ m이다. 외층은 300 μ m 이상이며 바람직하게는 400 내지 800 μ m이다. 임의의 EVOH층은 10 내지 40 μ m이다.

상기 파이프는 엔진의 뜨거운 부분으로부터 보호되기위해 고무로 외장될 수도 있다.

주유소에서 사용되는 파이프의 외부 직경은 일반적으로 20 내지 120mm이며 그 두께는 0.8 내지 14mm이다. 바인더와 내층의 두께는 상기의 치수와 동일하다. 상기 파이프는 종래의 방법에 의해 보강될 수도 있다.

[실시예]

공압출에 의해 외부직경이 8mm이고 두께가 1mm인 파이프를 제조한다.

520 μ m의 외층은 BBSA 13 중량%를 함유하고 있으며, 카본블랙으로 충전된 PA-11(100g의 메타-크레졸중의 0.5g 용액으로 25°C에서 측정된 점도가 1.4dl/g인)로 구성된다.

두께가 80 μ m인 바인더는 하나는 부텐과, 다른 하나는 프로필렌과 에틸렌 공중합체들의 혼합물로, 무수물 0.4 중량%를 함유하고 있으며 용융 지수가 1인 말레인산 무수물로 그라프트되어 있다.

두께가 400 μ m인 내층은 하기의 혼합물로 되어 있다:

- 매트릭스를 형성하는 PA-6 65 부;

- 용융 지수가 0.8g/10분인 에틸렌/부텐 공중합체 30 부;

- 아크릴레이트 5 중량%와 무수물 3 중량%를 함유하고 있으며, 용융지수가 5인 에틸렌/에틸 아크릴레이트/말레인산 무수물 공중합체 5부.

[기계적 특성]

a) 저온 충격

표준 DIN 73378, SAE J 844 및 GM 213 M에 따른 -40℃에서의 충격

	DIN 73378	SAE 5844	G.M. 213 M
-40℃ 충격	부러지지않음	부러지지않음	부러지지않음

동일한 시험 조건에서, 내층의 혼합물로 완전히 만들어진 동일한 치수의 단일층 파이프는 10번다 부러졌다.

b) 연료중에서 연신

내층의 혼합물로만 만들어진 파이프는 연료 순환 시험 동안 5.2% 연신을 나타내었다.

이러한 동일한 시험동안 본 발명에 따른 삼층 파이프는 단지 2%만 늘어났다.

[투과성]

8×1mm 파이프에 대해 40℃의 온도에서 10% 에탄올을 함유하고 있는 연료(기준물질 TF 1)로 투과시험한 결과 다음과 같았다:

- 본 발명의 외층의 중합체로만 만들어진 단일 층 파이프

투과율 : 135 g/m²/일

- 본 발명에 따른 삼층 파이프

투과율 : 43 g/m²/일

- 외층의 중합체(PA-11)과 동일하지만 가소제를 함유하지 않은 폴리아미드로 만들어진 단일층 파이프.

투과율 : 33 g/m²/일

따라서 가소화된 폴리아미드의 외층에 의해 우수한 유연성과 PA/ 폴리올레핀 블렌드의 장벽 효과를 가지고 있으면서 가소화되지 않은 단일 층(PA-11)과 동일한 투과율이 획득되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

폴리아미드 및 폴리올레핀의 혼합물과 폴리아미드 매트릭스를 함유하고 있는 내층과 폴리아미드를 함유하고 있는 외층을 포함하는 파이프.

청구항 2

제1항에 있어서, 내층의 매트릭스가 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6 또는 폴리아미드 12로 만들어진 것을 특징으로 하는 파이프.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 내층의 폴리올레핀이 폴리프로필렌이거나 에틸렌/알파 올레핀 공중합체 및 에틸렌/알킬 (메트)아크릴레이트/말레인산 무수물 또는 글리시딜 메타아크릴레이트 공중합체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 파이프.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 외층의 폴리아미드가 PA-11 또는 PA-12인 것을 특징으로 하는 파이프.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 바인더 층이 내층과 외층사이에 위치한 것을 특징으로 하는 파이프.

청구항 6

제5항에 있어서, 외부 직경이 6 내지 12mm이며, 그 두께가 0.8 내지 2mm이고, 내층은 50 내지 500 μm이며, 바인더 층은 10 내지 100 μm이고 외층은 300 내지 800 μm인 것을 특징으로 하는 파이프.

청구항 7

제1항, 제2항 또는 제6항중의 어느 한 항에 있어서, EVOH층이 내층과 외층사이에 위치한 것을 특징으로 하는 파이프.