

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6698548号
(P6698548)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月1日(2020.5.1)

(51) Int.Cl.	F 1
F 16 L 11/04	(2006.01)
F 16 L 9/12	(2006.01)
C 08 L 23/00	(2006.01)
C 08 K 5/07	(2006.01)
C 08 K 5/134	(2006.01)
	F 16 L 11/04
	F 16 L 9/12
	C 08 L 23/00
	C 08 K 5/07
	C 08 K 5/134

請求項の数 32 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-564043 (P2016-564043)
 (86) (22) 出願日 平成27年4月22日 (2015.4.22)
 (65) 公表番号 特表2017-519851 (P2017-519851A)
 (43) 公表日 平成29年7月20日 (2017.7.20)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2015/058663
 (87) 國際公開番号 WO2015/162155
 (87) 國際公開日 平成27年10月29日 (2015.10.29)
 審査請求日 平成30年4月16日 (2018.4.16)
 (31) 優先権主張番号 61/983,062
 (32) 優先日 平成26年4月23日 (2014.4.23)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 515050183
ウポノール イノベイション エーピー
スウェーデン王国, エス-73061 ヴ
ィルスボ, ピー. オー. ボックス 101
(74) 代理人 100060759
弁理士 竹沢 荘一
(74) 代理人 100087893
弁理士 中馬 典嗣
(72) 発明者 ジャン エリクソン
アメリカ合衆国 55044 ミネソタ
レイクビル ダイナミック ドライブ 1
6942

最終頁に続く

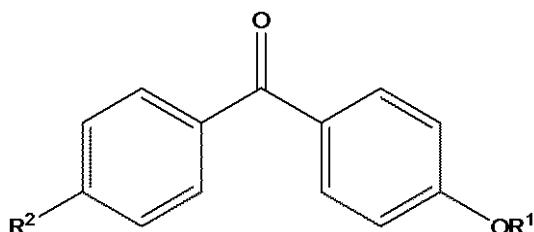
(54) 【発明の名称】ポリオレフィンパイプ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリオレフィン構造ポリマーと0.02重量%~2重量%の光開始剤とから形成される
ポリマーパイプであって、前記光開始剤は、化学式1の化合物であり、

【化1】



10

化学式1

ここで、R¹は、-C₄~C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂~C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂~C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄~C₂₄ハロアルキル(haloalkyl)、-(CH₂)_m(C₂~C₂₄-m)ハロアルケニル(haloalkenyl)、-(CH₂)_m(C₂~C₂₄-m)ハロアルキニル(haloalkynyl)、-(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴から選択され、R²は、-H、-O-R³から選択され、

20

R^3 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ アルキル (alkyl)、 $-(CH_2)_m(C_2 \sim C_{24})$ アルケニル (alkenyl)、 $-(CH_2)_m(C_2 \sim C_{24} - m)$ アルキニル (alkynyl)、 $-C_4 \sim C_{24}$ ハロアルキル (haloalkyl)、 $-(CH_2)_m(C_2 \sim C_{24} - m)$ ハロアルケニル (haloalkenyl)、 $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_r R^5$ から選択され、

R^4 及び R^5 は、各々独立に $-H$ 、 $-O-R^6$ から選択され、

R^6 は、 $-H$ 、 $-C_1 \sim C_{18}$ アルキル (alkyl)、 $-(CH_2)_s(C_2 \sim C_{18} - s)$ アルケニル (alkenyl)、 $-(CH_2)_s(C_2 \sim C_{18} - s)$ アルキニル (alkynyl) から選択され、

m は、 $2 \sim 22$ 、

n は、 $1 \sim 12$ 、

p は、 $2, 3, 4, 5$ 又は 6 、

q は、 $2 \sim 10$ 、及び、

r は、 $0, 1$ 又は 2 、

s は、 $2 \sim 16$ であり、

ここで、 R^2 が、 $-H$ の場合、 R^1 は、少なくとも 7 個の炭素原子を含む、ポリマーパイプ。

【請求項 2】

前記ポリオレフィン構造ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、及び、これらのいずれかの共重合体から選択される請求項 1 に記載のパイプ。

【請求項 3】

R^1 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ アルキル又は $-C_4 \sim C_{24}$ ハロアルキルであり、前記アルキル又は前記ハロアルキルは、必要に応じて、分枝及び / 又は環状アルキルを含む、請求項 1 又は 2 に記載のパイプ。

【請求項 4】

R^1 は、 $-C_8 \sim C_{20}$ アルキルであり、前記アルキルは、必要に応じて、分枝及び / 又は環状アルキルを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 5】

R^1 は、 $-(CH_2)_m(C_2 \sim C_{24} - m)$ アルケニル 又は $-(CH_2)_m(C_2 \sim C_{24} - m)$ アルキニル であり、前記アルケニル又は前記アルキニルは、必要に応じて、分枝及び / 又は環状アルケニル又はアルキニルを含む、請求項 1 又は 2 に記載のパイプ。

【請求項 6】

R^1 は、 $C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}$ 又は C_{18} アルキルであり、必要に応じて、前記アルキルは、直鎖アルキルである、請求項 4 に記載のパイプ。

【請求項 7】

R^2 は、 $-H$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 8】

R^2 は、 $-O-R^3$ である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 9】

R^1 と R^3 とは同一である、請求項 8 に記載のパイプ。

【請求項 10】

R^2 は、 $-O-R^3$ であり、 R^1 と R^3 とはどちらとも、 C_4, C_5, C_6, C_7 又は C_8 アルキルである、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 11】

前記光開始剤は、化学式 1 の少なくとも二つの化合物を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 12】

前記光開始剤は、0.3 重量 % ~ 1.5 重量 % である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項

に記載のパイプ。

【請求項 13】

前記パイプは、さらに、0.02重量%～10重量%の助剤を含み、前記助剤は、少なくとも一つの反応性炭素-炭素二重結合を含む、請求項1～12のいずれか1項に記載のパイプ。

【請求項 14】

前記助剤が、アクリレート、メタクリレート、ポリブタジエン、アリルエーテル、ビニルエーテル、及び、モノ又はポリ不飽和油から選択され、又は、それらを含む、請求項13に記載のパイプ。

【請求項 15】

前記助剤は、トリアリルシアヌレート、又は、ポリブタジエン3000、ポリブタジエン5000、末端水酸基ポリブタジエン、末端水酸基エポキシ化ポリブタジエン、ポリブタジエン-Ricon (登録商標) 142、ポリブタジエン-Ricon 152、ポリブタジエン-Ricon 156、ポリブタジエン-Ricon 157、ポリブタジエンジアクリレートから、必要に応じて、選択されるポリブタジエン、又は、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)の少なくとも一つを含む請求項13に記載のパイプ。

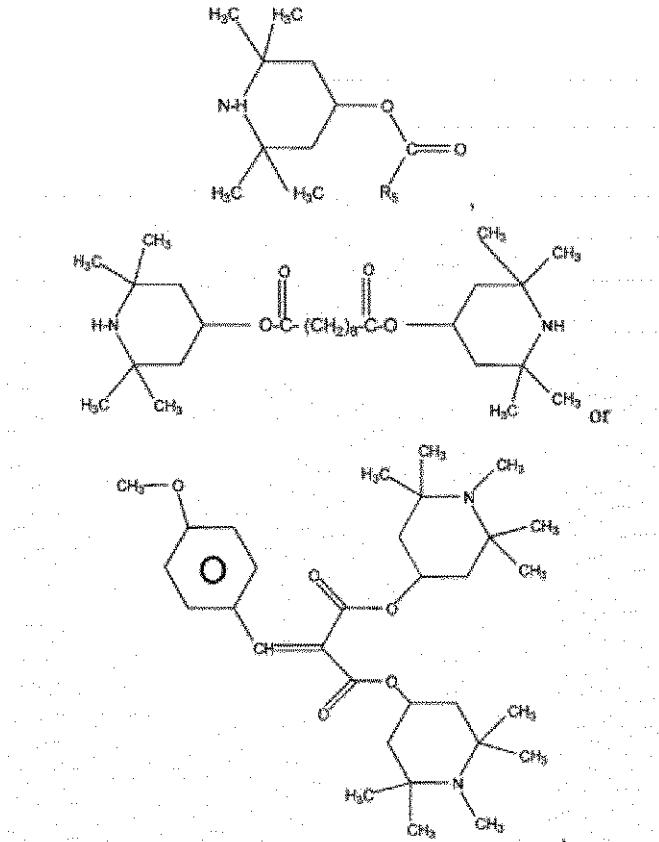
【請求項 16】

さらに、0.05重量%～1重量%のヒンダードアミン光安定剤を含む、請求項1～15のいずれか1項に記載のパイプ。

【請求項 17】

前記ヒンダードアミン光安定剤は、以下から選択される、又は、以下を含む、請求項16に記載のパイプ。

【化3】



ここで、R⁵は、C₂～C₂₄アルキル基である。

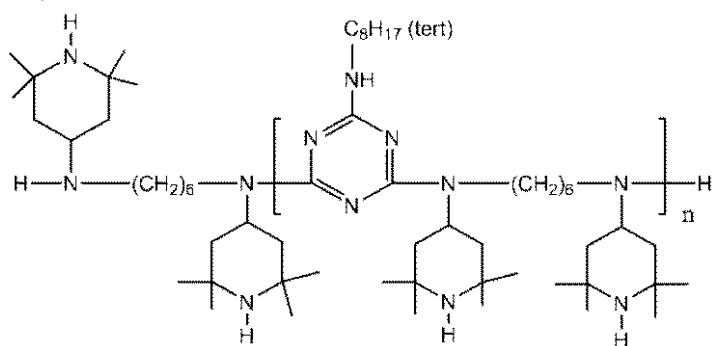
10

20

30

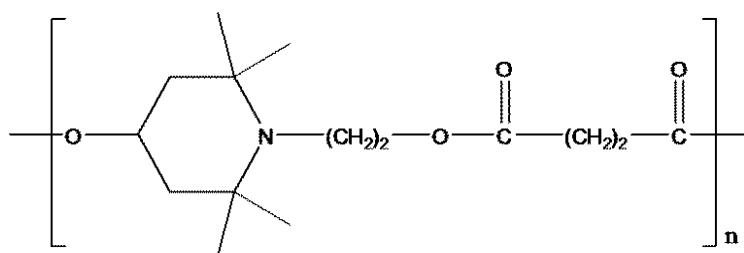
40

【化4】



これは、2,000 g/mol ~ 3,100 g/mol の分子量を有する。

【化5】



これは、3,100 g/mol ~ 4,000 g/mol の分子量を有する。

20

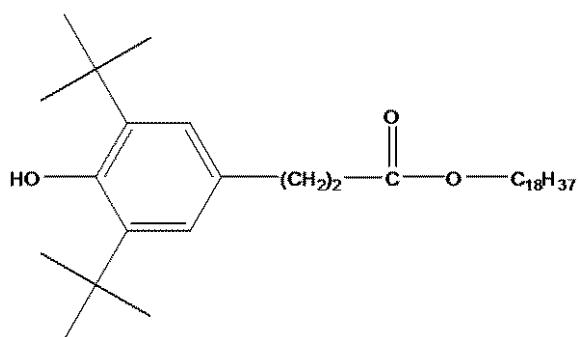
【請求項18】

さらに、0.1重量% ~ 1重量%の酸化防止剤を含む、請求項1 ~ 17のいずれか1項に記載のパイプ。

【請求項19】

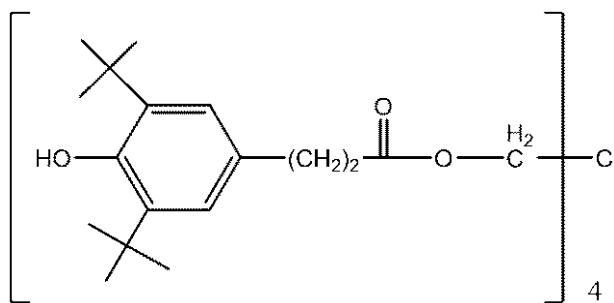
前記酸化防止剤は、以下を含む、請求項18に記載のパイプ。

【化6】



及び/又は

【化7】



【請求項20】

前記パイプは、

押出パイプを形成するために、共回転二軸スクリュー押出機から前記ポリオレフィン構造ポリマーと前記光開始剤とを含む混合物を押出すことと、

前記押出されたパイプにUV放射線を照射することによって前記構造ポリマーを架橋す

50

ることと、によって得られるパイプの特性を有する架橋ポリオレフィンパイプである、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のパイプの製造方法。

【請求項 21】

前記架橋度が 60 ~ 90 % の範囲である、請求項 20 に記載のパイプの製造方法。

【請求項 22】

N S F 61 に従って試験を行った場合、下記化合物の残余のレベルは、

ベンゼンが 5 p p b 以下、

ベンゾフェノンが 30 p p b 以下、

ベンズヒドロールが 50 p p b 以下、

p - ヒドロキシベンゾフェノンが 10 p p b 以下、

p - ヒドロキシベンズヒドロールが 10 p p b 以下、

p - ホルミルベンゾフェノンが 10 p p b 以下、の指定されたレベルである、請求項 1 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のパイプ。

【請求項 23】

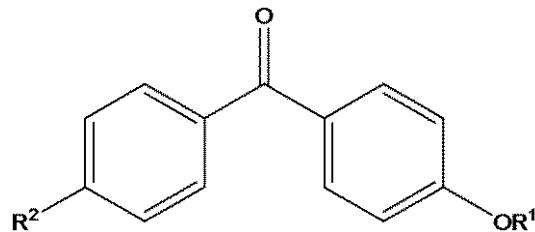
押出パイプを形成するための共回転二軸スクリュー押出機からの混合物の押出と、

前記押出パイプを UV 放射線で照射することによって、ポリオレフィン構造ポリマーを架橋することと、を含み、

ここで、前記押出混合物は、ポリオレフィン構造ポリマーと、0.02 重量 % ~ 2 重量 % の光開始剤と、を含み、

ここで、前記光開始剤は、化学式 1 の化合物であり、

【化 8】



化学式 1

ここで、R¹ は、-C₄ ~ C₂₄ アルキル (alkyl)、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m アルケニル (alkenyl))、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m アルキニル (alkynyl))、-C₄ ~ C₂₄ ハロアルキル (haloalkyl)、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m ハロアルケニル (haloalkenyl))、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m ハロアルキニル (haloalkynyl))、-(CH₂)_n [O(CH₂)_p]_q (CH₂)_r R⁴ から選択され、

R² は、-H、-O-R³ から選択され、

R³ は、-C₄ ~ C₂₄ アルキル (alkyl)、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m アルケニル (alkenyl))、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m アルキニル (alkynyl))、-C₄ ~ C₂₄ ハロアルキル (haloalkyl)、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m ハロアルケニル (haloalkenyl))、-(CH₂)_m (C₂ ~ C₂₄-m ハロアルキニル (haloalkynyl))、-(CH₂)_n [O(CH₂)_p]_q (CH₂)_r R⁵ から選択され、

R⁴ 及び R⁵ は、各々独立に、-H、-O-R⁶ から選択され、

R⁶ は、-H、-C₁ ~ C₁₈ アルキル (alkyl)、-(CH₂)_s (C₂ ~ C₁₈-s アルケニル (alkenyl))、-(CH₂)_s (C₂ ~ C₁₈-s アルキニル (alkynyl)) から選択され、

m は、2 ~ 22、

n は、1 ~ 12、

p は、2、3、4、5 又は 6、

q は、2 ~ 10、及び、

10

20

40

50

r は、0、1 又は 2、

s は、2 ~ 16 であり、

ここで、R² が、-H の場合、R¹ は、少なくとも 7 個の炭素原子を含む、架橋ポリオレフィンパイプの製造方法。

【請求項 24】

前記ポリオレフィン構造ポリマーが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、およびそれらの任意のコポリマーから選択される、請求項 23 に記載の方法。

【請求項 25】

さらに、前記混合物は、請求項 13 ~ 15 のいずれかに定められる助剤を含む、請求項 23 又は 24 に記載の方法。

10

【請求項 26】

さらに、前記混合物は、請求項 16 又は 17 に定められるヒンダードアミン光安定剤を含む、請求項 23 ~ 25 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 27】

さらに、前記混合物は、請求項 18 又は 19 定められる酸化防止剤を含む、請求項 23 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 28】

前記架橋ポリオレフィンパイプは、60% ~ 90% の範囲の架橋度を有し、必要に応じて、前記架橋度が65% ~ 80% の範囲であり、さらに、必要に応じて、前記架橋度が65% ~ 75% の範囲である、請求項 23 ~ 27 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 29】

前記ポリオレフィン構造ポリマー及び少なくとも一つの成分が別々に前記押出機に注入され、

前記少なくとも一つの成分は、前記光開始剤、及び、存在する場合、助剤、及び / 又は、フェノール系酸化防止剤、及び / 又は、ヒンダードアミン光安定剤から選択され、

前記ポリオレフィン構造ポリマー及び前記少なくとも一つの成分は、前記二軸スクリュー押出機の混合要素によって混合される、請求項 23 ~ 28 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 30】

前記押出は、100 kg / hr 超、必要に応じて、200 kg / hr 超の押出機により行われる、請求項 23 ~ 29 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 31】

架橋ポリオレフィンパイプの製造において、請求項 1 及び 3 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の光開始剤の使用。

【請求項 32】

水は飲料水である、前記水の輸送のための請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のポリオレフィンパイプの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ポリマーパイプに関し、特に、光開始剤を含む押出ポリオレフィンから形成される架橋ポリオレフィンからなるポリマーパイプに関する。本発明はまた、パイプが助剤及び / 又は安定剤を含み、しばしば、助剤及び / 又は安定剤パッケージと呼ばれるポリマーパイプに関する。特に、本発明は、架橋されたポリエチレン (PEX) パイプ及びチューブを製造するために、ポリエチレンのようなポリオレフィンポリマーの光誘導架橋を組み合わせた共回転二軸スクリュー押出を用いることによるプラスチックパイプ及びチューブの製造に関する。このパイプは、冷水 (例えば、飲料) 又は温水用に用いることを意図されているものである。それらは、飲料水の輸送に適用される現在の規格をすべて上回っているので、冷水用に特に好適である。

【背景技術】

50

【0002】

ポリオレフィンポリマーから製造される押出パイプは、様々な産業用用途を有するものとして、よく知られている。通常、家庭用（例えば、飲料）水パイプ、ラジエーター用パイプ、床暖房用パイプ、及び、造船等における同様の用途に、また建設業において用いられる。このようなパイプは、地域暖房パイプとして、及び、食品産業等における工程パイプとして用いることもできる。その他の用途としては、ガス流体及びスラリーの搬送が挙げられる。

【0003】

押出パイプに用いられるポリオレフィンは、しばしば架橋されるが、これは多くの利点を得るためにある。このような利点としては、これらに限定されるものではないが、飲料水用としての現在の規格・基準を満たすのに役立つ耐酸化性を含む長期間の安定性、「メモリー効果」を含む設置の自由度等が含まれる。架橋されたポリエチレン（PEX）は、プラスチックパイプに一般に用いられる。複数の異なる架橋化学試薬及び処理技術を利用するいくつかの種類のPEXがある。種々のPEXグレードには、更に、酸化防止剤のような他の添加剤、及び／又は異なる濃度及び組み合わせによる安定剤パッケージが挙げられる。パイプ用途用の3つの既知のPEXの種類としては、PEX-a、PEX-b、及び、PEX-cがある。

【0004】

PEX-a工程（「エンゲル（Engel）法」）では、架橋は、熱及び高圧の影響下において、過酸化物によって誘導される。得られるPEX-a組成物は、炭素-炭素結合を通じて架橋されており、架橋されたポリマー網を形成する。PEX-aの架橋工程は、PEX-b及びPEX-cの一次架橋工程とは対照的に、溶融段階で生じる。一次反応は、PEX-aの定義によって存在しなければならない過酸化物の分解によるフリーラジカルの形成であり、続いて、そのフリーラジカルがPEポリマー鎖から水素を引き抜く。この水素の引き抜きによって新たな炭素ラジカルが与えられ、この新たな炭素ラジカルが近傍のPE鎖と結合して安定な炭素-炭素結合、すなわち、架橋を形成する。PEX-aでは均一かつ一様であると考えられるその架橋は、実用的用途として70～90%の範囲の架橋度（通常、CCLと称する）を与える。CCLの要求は、架橋ポリエチレン（PEX）チューブに関するASTM国際規格、F876-10（2010年2月1日承認）で定められるように、PEX-aについては70%よりも大きいことである。従って、PEX-a工程は、良い品質のパイプを製造するために用いることができる。

【0005】

PEX-b工程では、架橋は、通常、「サウナ雰囲気」において行われ、より長い所定の時間を通じて湿分及び熱によって誘導される。最も一般に用いられる方法は、それぞれSioplas（登録商標）法（2ステップ）及びMonosil法（1ステップ）と呼ばれている。Sioplas法では、パイプ押出の前に、例えば、ビニルシランのようなシランがHDPE樹脂にグラフトされる。Monosil法では、パイプ押出中にシランがHDPE樹脂とブレンドされる。両方の方法では、架橋前ステップが化学的に異なるが、実際の架橋の基本原理は実質的に同一である。すなわち、架橋は、熱及び湿分の組み合わせによって加速される、第2の押出後工程において生じる。その組み合わせは、一次加水分解及び縮合反応に関する活性「試薬」である。原則として、押出されたパイプは温水及び蒸気浴に曝される。PEX-aに対する根本的な違いは、PEX-bでは、得られる架橋が炭素-炭素結合の間ではなく、酸素-ケイ素共有結合（シロキサン「ブリッジ」）が形成されることである。PEX-aと比較して、PEX-bの架橋密度（CCL）は、若干低く（65～70%）、架橋はまた、不均一である。

【0006】

PEX-c工程では、架橋は、一般に「コールド」法と呼ばれる。PEX-c工程では、架橋工程を促進するのに化学物質は必要とされず、その代わりに、水素引き抜き、及び、その後の架橋を起こすのに必要なフリーラジカルを生成するために高エネルギーの電子ビーム（EB）照射が利用される。その高エネルギーの電子ビームは非選択的である。す

10

20

30

40

50

なわち、化学結合の開裂は制御されない手法で行われる。これによって、目的とする反応、すなわち、H D P E の架橋と共に副反応を起こす結果となる。P E X - c の架橋密度は、通常、70 ~ 75 % の範囲であり、曝露が長すぎると製品の変色及び／又は脆化を生じ得るので照射時間について注意を払う必要がある。P E X - c は、製造条件が幾らか過酷であるにもかかわらず、長年にわたり成功裡に用いられている。

【0007】

他の可能な架橋工程は、紫外線（U V）硬化、すなわち、光誘起架橋である。例えば、ポリエチレン、光開始剤、助剤、及び、安定剤パッケージのようなポリオレフィン系ポリマーの組み合わせを含むパイプ配合物は、架橋ポリマーを形成するためにU V 放射線に曝される。ポリエチレンが用いられる場合では、完成品としての製品は、P E X パイプである。U V 硬化は、溶媒がその工程で用いられておらず、揮発性化学物質の放出が発生しないため、一般に、「縁」及び環境に優しい技術であると考えられる。10

【0008】

飲料水用途のために用いられるすべての押出パイプで発生する一つの大きな課題は、ポリマーパイプ母体からの各種添加剤の浸出の潜在的な問題である。開始剤、安定剤、助剤、加工助剤、酸化防止剤等を含む種々の添加剤は、時間の経過とともにポリマー母体から浸出するかもしれないし、パイプ内を流れる流体を汚染してしまうかもしれない。この問題は、飲料水用途で、かつ、このような用途のために、ある期間にわたってパイプから浸出する物質の許容可能な安全レベルを定量化する業界標準が存在するような場合における、特定の問題である。原料ポリマーを押し出す際にパイプの加工を容易にするため、また、完成したパイプの構造的一体性及び耐老化性等を確保するため、パイプを製造する際に各種添加剤は、パイプ内に存在することが必要とされる。同時に、これらの添加剤は、ある期間にわたってポリマー母体から浸出するかもしれないため、これらの添加剤がまさにパイプ内に留まることが必要であるという、課題が存在する。20

【0009】

飲料水用途におけるプラスチックパイプの使用は、上記のような課題がある。一つの困難性は、適切な安定剤又は十分な長期間の安定性を与える安定剤の組み合わせを見つけることの要求である。この安定性の一つの尺度は、A S T M F 2 0 2 3 規格に従う耐塩素性である。同時に、安定剤、酸化防止剤、光開始剤、助剤、及び、他の添加剤の完成品としてのパイプ製品中の残余の残留レベルが、飲料水パイプに要求される基準（北米においては、N S F 6 1 規格）を満たすことができなくなるほど高過ぎてはならない。しかし、本発明者らは、特定の処理方法の新規な組み合わせ、すなわち、本発明で開示される新規の化学的アプローチと組み合わせる場合、共回転二軸スクリュー技術と光誘起架橋が、架橋ポリエチレン（P E X）のような飲料水用途用に用いられるプラスチックパイプに適用される現行の基準を満たし、かつ超える架橋ポリオレフィンパイプを製造することを発見した。30

【0010】

安定剤パッケージは、通常、パイプが実用性を持つことを確保するために必要とされる。しかし、安定剤も、ある期間にわたってプラスチックパイプから浸出する傾向がある。熱可塑性ポリマーの安定化は、普通、一以上の安定剤と溶融ブレンドすることによって達成される。この方法では、ポリマー母体中の低分子量の安定剤の物理的分散として最良である異相ポリマー／安定剤系が形成される。商業的安定剤化合物の大多数は非極性ホスト熱可塑性ポリマーとは非常に異なる化学構造を有している。このような理由で、ポリオレフィンと様々な従来の安定剤の相溶性は、一般に良くなく、そのため、移行、すなわち、隣接する流体、液体、気体又は固体材料とポリオレフィンとの境界を越えて混合安定剤の浸出がもたらされる。この安定剤の損失は、実質的にポリオレフィンの寿命を短くする。より懸念されるのは、飲料水（飲水）への安定剤の移行は、消費者に予測不可能な、かつ、潜在的に有毒な影響を与えるかもしれないという事実である。国際公開第2010/138816号に開示されているように、本発明者らは、以前、飲料水パイプに用いるのに好適な安定剤パッケージを開発した。40

【0011】

安定剤移行の研究方法は、沸騰水中にパイプを浸漬し、次に、酸化誘導時間（OIT）レベルを測定することを含んでいる。これは、どのくらいの活性安定剤がパイプ内に残っているかの指標を与え、かつ、いかに容易に安定剤がパイプ壁から浸出し得るかを測定する。

【0012】

同様に、内部に輸送される流体からの圧力に耐え、全体的な長期性能を確保する両方の直接的能力の意味において、パイプの構造的一体性を確保するため、架橋剤のような他の添加剤が必要とされる。プラスチックパイプの長期性能は、通常、ヨーロッパでは、IS 10
O 9080 の規格外挿法（SEM）試験、又は、北米では、ASTM D 2837 の方法を用いて評価される。これらの方法は、高温で加圧される試験パイプを含み、かつ、異なる応力レベルで破裂する時間を測定する。かなりの量の研究努力が、安定剤パッケージが有効でなくなったとき、又は、架橋度が不足しているときに起こる、いわゆる、ステージ I II 破裂に焦点を当ててきた。

【0013】

特許文献 1 には、温水用途を意図する架橋ポリエチレンパイプを製造するために、UV 照射と組み合わせた二軸スクリュー押出機の使用が開示されている。この書面では、ポリマー材料の高速処理を可能にするために、架橋を実現するための特定の光開始剤が開示されている。一連のベンゾフェノン誘導体は、ポリエチレンと相溶性があることが開示されている。しかし、この書面は、ポリマー母体からのそのような材料の浸出の問題について対処していない。

【0014】

特許文献 1 のポリマー材料は、二軸スクリュー押出機を用いて調製することができる。しかし、この特許は、光開始剤の性質に関心を有し、材料を混合して、押し出す能力以外の押出機の機能については開示していない。その特許で主張された工程で達成可能な線速度は、非常に低く、1 m / min 以下の範囲であった。これは、商業的な工程にとって理想的ではない。

【0015】

公知の押出パイプ及びそのようなパイプの製造方法には、多くの制限があることは明らかである。従って、ポリオレフィンパイプの製造方法及び／又は特性を改善するための新規な製造方法及び／又は化学成分の新規な組合せが必要とされている。

【0016】

家庭用冷水及び／又は温水用途に用いることが可能なパイプを形成するための材料を提供することが、本発明の目的である。産業用途用パイプを製造するための材料を提供することも、本発明の目的である。また、一以上の添加剤成分の時間の経過とともに生じる浸出に耐性があるパイプを製造することも、本発明の目的である。さらなる目的は、破裂強度、圧力抵抗、劣化、時間の経過とともに生じる添加剤の浸出、変色、及び、耐塩素性の一以上について現在の規格を満たすか、又はそれを超える家庭用途用パイプを製造することである。本発明は、これらの目的のいくつか又は全てを満たすものである。

【先行技術文献】

40

【特許文献】**【0017】**

【特許文献 1】欧洲特許第 0 4 9 0 8 5 4 号明細書

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0018】**

本発明は、現在、市場で入手可能な既存の製品に比べて、残余の化学物質の浸出レベルを大幅に減少する効能を備える押出プラスチックパイプの製造工程に関する。また本発明は、現在入手可能なパイプよりも、はるかに浸出に対して安定なパイプを提供するものである。さらに本発明は、酸化劣化に対する抵抗レベルを大幅に増加する効能を備えるパイ

50

プを提供するものである。このパイプは、耐塩素性に対する優れたレベルを示し、かつ、飲料水用途についての現行の要求事項を超えている。本発明の工程では、新規な共回転二軸スクリュー押出工程を用いる。これは、後述するように、飲料水用途に用いられる既存の押出パイプに比べて、残余の化学物質の浸出レベルをかなり低下させる製品をもたらすものである。本発明による新しい工程は、耐酸化性にとって重要なパイプ母体の均質性を最大限にもたらすもので、パイプ押出工程で混合される優れた材料により、優れた長期性能を発揮する。

【0019】

好ましくは、本発明は、ポリオレフィン系ポリマー（例えば、ポリエチレン）の架橋の必要なレベルを得るために、例えば、PEXパイプを製造するために、その工程で組み合わせができる光開始剤と助剤との組み合わせを用いる。これにより、同時に、長期に渡って用いられたパイプからの成分の浸出のレベルを非常に低く確保することができる。本発明は、完成したパイプの優れた特性を保持しながら、含まれる種々の成分のレベルを低くすることを可能にするものである。10

【課題を解決するための手段】

【0020】

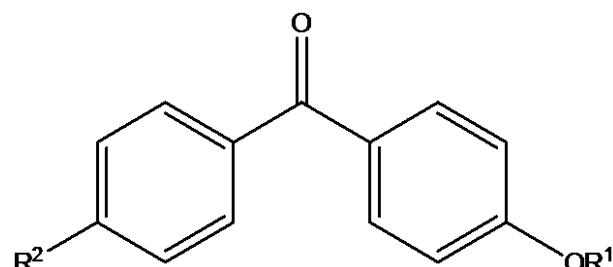
NSF61の要求事項に対して、慎重に開始剤を選択することが必要である。酸化劣化に対する長期の耐性は、本発明のこのようなパイプにとって問題とはならない。

【0021】

従って、本発明の一態様によると、ポリオレフィン構造ポリマーと0.02重量%～3重量%の光開始剤とから形成されるポリマーパイプが提供される。ここで、その光開始剤は、化学式1の化合物である。20

【0022】

【化1】



ここで、R¹は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄～C₂₄ハロアルキル(haloalkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルキニル(haloalkynyl)、-(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴から選択される。R²は、-H、-O-R³から選択される。R³は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄～C₂₄ハロアルキル(haloalkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルケニル(haloalkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルキニル(haloalkynyl)、-(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵から選択される。R⁴及びR⁵は、各々独立に、-H、-O-R⁶から選択される。R⁶は、-H、-C₁～C₁₈アルキル(alkyl)、-(CH₂)_s(C₂～C₁₈-s)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_s(C₂～C₁₈-s)アルキニル(alkynyl)から選択される。mは、2～22、nは、1～12、pは、2、3、4、5又は6、qは、2～10、rは、0、1又は2、sは、2～16である。ここで、R²が、-Hの場合、R¹は、少なくとも7個の炭素原子を含んでいる。40

【0023】

10

30

40

50

実施形態では、光開始剤は、0.2重量%～3重量%存在する。

【0024】

しかし、他の用途では、例えば、耐酸化性に対する長期安定性が、長期間にわたって望ましい機械的特性を有するパイプを提供することが有益であると思われる。本発明のこのようなパイプは、例えば、ASTM F876の安定剤機能試験で測定すると、長期安定性が改善されていることが証明される。このようなパイプにとって、浸出は、あまり問題にならないかもしれない。ポリオレフィン構造ポリマー及び光開始剤に加えて、パイプは、助剤及び酸化防止剤を含んでいてもよい。また、このパイプは、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)を含んでいてもよい。

【0025】

本発明のパイプは、低レベルの浸出に関するNSF61の要求事項、又は、長期安定した耐塩素性に関するASTM F2023要求事項を満たすことができる。加えて、本発明のパイプは、低レベルの浸出に関するNSF61要求事項、及び、長期安定した耐塩素性に関するASTM F2023要求事項の両方を満たすことができる。

【0026】

本発明者らは、他の種類の押出機の代わりに、共回転二軸スクリューを有する二軸押出機の使用により、添加剤の浸出に対してより耐性があるプラスチックパイプを押し出すために必要な条件が得られることを見出した。加えて、本発明のパイプでは、例えば、ASTM F876の安定剤機能試験で測定すると、長期安定性が改善されることが証明されている。さらに、本発明の工程によると、非常に効率的な製造条件のもとで、公知の工程に対して極めて高い線速度でPEXパイプを製造することができる。以下に説明するように、本発明の工程は、安定した強固な押出パイプ、例えば、北米におけるPEXチューブ用にASTM F876規格で定められる1/2"(1.27cm)パイプをなお生産しながら、例えば、30m/min～60m/minの範囲内において、少なくとも20m/minの線速度で操作することができる。

【0027】

本発明の別の態様は、架橋ポリオレフィンパイプの製造方法を提供するもので、架橋されたポリオレフィンパイプの製造方法は、

押出パイプを形成するための共回転二軸スクリュー押出機からの混合物の押出と、

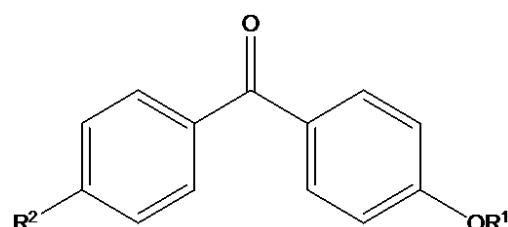
UV放射線で押出管を照射することによって、ポリオレフィン構造ポリマーを架橋することとを含み、

前記押出混合物は、ポリオレフィン構造ポリマーと、0.02重量%～3重量%の光開始剤とを含み、

この光開始剤は、化学式1の化合物である。

【0028】

【化2】



ここで、R¹は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄～C₂₄ハロアルキル(haloalkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルケニル(haloalkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルキニル(haloalkynyl)、-(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴から選択される。R²は、-H及び-O-R³から選択される。R³は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄～C₂₄ハロ

10

20

30

40

50

アルキル(haloalkyl)、 $- (C_2H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m})$ ハロアルケニル(haloalkenyl)、 $- (C_2H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m})$ ハロアルキニル(haloalkynyl)、 $- (C_2H_2)_n [O(C_2H_2)_p]_q (C_2H_2)_r R^5$ から選択される。R⁴及びR⁵は、各自独立に、-H、-O-R⁶から選択される。R⁶は、-H、-C₁~C₁₈アルキル(alkyl)、 $- (C_2H_2)_s (C_2 \sim C_{18-s})$ アルケニル(alkenyl)、 $- (C_2H_2)_s (C_2 \sim C_{18-s})$ アルキニル(alkynyl)から選択される。mは、2~22、nは、1~12、pは、2、3、4、5又は6、qは、2~10、及び、rは、0、1又は2、sは、2~16である。ここで、R²が、-Hの場合、R¹は、少なくとも7個の炭素原子を含んでいる。

【0029】

10

本発明のパイプは、例えば、飲料水又は温水などの流体を搬送するために用いてよい。従って、本発明の別の態様として、水の輸送のための本発明のパイプの用途が提供され、又は、水の輸送システムにおいて、本発明のパイプの用途が提供される。実施形態によると、飲料水の輸送システムにおける、本発明のパイプの用途が提供される。別の実施形態では、温水輸送システムにおいて、本発明のパイプの用途が提供される。

【0030】

本発明の実施形態を、添付の図面を参照して、以下に詳しく説明する。

【図面の簡単な説明】

【0031】

20

【図1】本発明のパイプの製造工程を示すフローチャートである。

【図2】図1のステップ2~6の工程を行うために用いることができる装置を例示する線図である。

【図3】図1のステップ7~9の工程を行うために用いることができる装置を例示する線図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、用語「含む」、及び、その変形例は、「含む、しかし、これらに限定されない」を意味し、かつ、他の部位、添加剤、成分、整数又はステップを除外するものではなく、また、除外することを意図していない。本明細書の記述及び特許請求の範囲を通じて、文脈上、特に断りのない限り、単数は複数を含している。特に、不定冠詞が用いられている場合、文脈上、特に断りのない限り、単数と同様に複数を含んでいるものと理解されるべきである。

30

【0033】

特定の態様に関連して記載される特徴、整数、特性、化合物、化学的部位、又は基、本発明の実施形態又は実施例は、矛盾しない限り、本明細書に記載の如何なる他の態様、実施形態又は実施例に適用可能である。この明細書（添付の特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）に開示されている全ての特徴、及び／又は、そのように開示された如何なる方法又は工程の全てのステップは、そのような特徴、及び／又は、ステップの少なくともいくつかが相互に排他的な組み合わせを除いて、如何なる組み合わせでも組み合わせることができる。本発明は、如何なる前述の実施形態の詳細に限定されるものではない。本発明は、この明細書（添付の特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）に開示された特徴の、すべての新規なもの、又は、すべての新規な組み合わせに、又は、そのように開示された方法又は工程のステップのすべての新規なもの、又は、すべての新規な組み合わせに及ぶものである。

40

【0034】

読者の注意は、この出願に関連して、この明細書と同時に、又はそれ以前に出願されており、及び、この明細書と共に公衆の縦覧に供されているすべての論文及び文書に向けられるもので、すべてのそのような論文および文書の内容は、参照用として本明細書に組み込まれるものとする。

【0035】

50

誤解を避けるために、見出し「背景技術」の下でこの明細書において開示されている情報は、本発明に関連しているもので、本発明の開示の一部として読まれるべきであることを、ここに述べておく。

【0036】

本発明のポリマーパイプは、例えば、熱い及び／又は冷たい飲料水の輸送、放射床暖房、排水、火災スプリンクラー、食品業界のような産業用工程パイプ、ガス・スラリーのような水以外の流体の搬送用等、様々な用途に用いることができる。いくつかの実施形態では、これらのポリマーパイプは、ベースパイプ上に設けられる一以上の層を有するベースパイプを含んでいる。ポリマーベースパイプ上に設けることができる種々の層の例は、その全体が参照用として本明細書に組み込まれる「コーティングパイプの製造方法及び組成物」と題される米国特許出願公開第2010/0084037号明細書に記載されている。他の実施形態では、ポリマーパイプは、ベースパイプ上に層が設けられていないパイプ、すなわち、パイプが単一の層（すなわち、一層）で構成されているベースパイプを含んでいる。10

【0037】

パイプの規格及び認証

本明細書で述べるパイプ規格及び標準試験手順には、次のものが挙げられる。

架橋ポリエチレン（PEX）チューブに関するASTM国際規格、F876-10（2010年2月1日承認）（「ASTM F876」）。

塩素温水に対する架橋ポリエチレン（PEX）チューブ及びシステムの耐酸化性の評価に関するASTM国際標準試験方法、F2023-10（2010年8月1日承認）（「ASTM F2023」）。20

熱可塑性パイプ製品ための熱可塑性パイプ材料又は圧力設計基準のための静水圧設計基準の取得に関するASTM国際標準試験方法、D2837-11（2011年4月1日承認）（「ASTM D2837」）。

示差走査熱量測定によるポリオレフィンの酸化誘導時間に関するASTM標準試験方法、D3859-98（1998年7月10日承認）（「ASTM D3895」）。

飲料水添加剤に関するNSF国際標準／米国標準規格61-2011（2011年6月10日）（「NSF61」）、及びEN ISO 15875。

これらの規格のすべての内容は、参照用として本明細書に組み込まれる。30

【0038】

本明細書で言及した試験は、業界で既知の標準的なものであり、当業者に利用可能である。従って、本発明者らは、簡潔にするために、一通りそれらについて述べるに止める。しかし、これらの規格の内容は、本発明に係るパイプが、規格の要求事項を満たすか、又は超える範囲で、本発明の不可欠な部分を形成している。従って、これらの規格の内容は、明示的に参照用として、本開示に組み込まれるものとする。

【0039】

現在、北米におけるPEX管は、73.4°F(23°C)で160psi(1103kPa)、180°F(82.2°C)で100psi(690kPa)、及び200°F(93.3°C)で80psi(552kPa)の温度及び圧力レイティングの要求事項を満たす必要がある。最小破裂レイティングは、73.4°F(23°C)で475psi(3275kPa)(5/8"以上)である。PEXパイプ及びチューブのための追加の性能特性及び要求事項は、ASTM F867に与えられている。40

【0040】

ASTM F876（北米）及びEN ISO 15875（欧洲）。

製品発売前に、全てのパイプは、これらの二つの規格にそれぞれ準拠して、必要なすべての試験に合格する必要がある。最も時間がかかり、困難な要求事項については、以下に具体的に言及する。

【0041】

温度／圧力レイティング。

10

20

30

40

50

N S F / P P I によると、パイプは、損傷を受けることなく、2,000時間の試験に合格する場合にのみ承認される（北米の場合）。この試験は、より高い温度と圧力とで行われる。一般に、パイプがこの条件に合格すると、失敗とされることはないが、なお、完了のために、16,000時間の試験に合格することが必要である。

【0042】

耐塩素性は、A S T M F 2 0 2 3 により測定され、試験完了のために約12～15ヶ月が必要とされる。

【0043】

安定化レベルの定性的測定は、A S T M D 3 8 9 5 に従って行われるように、酸化誘導時間（O I T）試験によって行うことができる。

10

【0044】

特定の添加剤は、ポリマーが消費者向け製品を作るために利用されるすべての用途にとって、通常、必要とされる。例えば、飲料水用途のためのパイプは、製造方法にかかわらず完成品としてのパイプ組成物の一部として、通常、安定剤、酸化防止剤、架橋剤、加工添加剤等を含んでいる。これらの添加剤は、所望の物理的特性を有するパイプ、例えば、A S T M F 8 7 6 及び／又はE N I S O 1 5 8 7 5 の要求事項を満たすパイプを提供するために、通常、必要である。しかし、これらの化学添加剤は、通常、完成品としての化学パイプから浸出の対象となる。しかしながら、パイプ中の流体への化学物質の浸出は、望ましいことではない。加えて、所定の用途のために、化学物質の浸出のレベルについて制限が設けられている。例えば、N S F 6 1 は、飲料水用パイプについて化学的浸出に関する制限を定めている。

20

【0045】

N S F 6 1 は、衛生上の要求事項に関連し、完成したパイプから、化学物質の浸出を最小限にする要求に関する。北米における飲料水パイプは、N S F 6 1 試験に合格しなければならない。この試験の目的は、パイプ内の水の品質が、浸出する化学物質によって損なわれないことを顧客に保証することである。この試験を行うため、1) 一点試験、2) 21日間の多点試験、及び、3) 107日間の多点試験の3つの方法がある。3つのテストは、すべて、長期間に渡り、24時間毎にパイプ内の水を交換することが含まれる。一点試験としては、17日目に水抽出のみの試験が行われる。多点試験としては、数日毎に水抽出物が分析され、取得データは、減衰曲線を作成するために用いられる。

30

【0046】

水抽出物は、質量選択検出器を備えるガスクロマトグラフ（G C / M S）により分析される。必要とみなされる場合には、他の分析技術も用いられる。分析用試料採取前の24時間、いくらかの試料は、82で30分間加熱される。次に、加熱された抽出物を、E P A 6 2 4 の方法を用いて半揮発性化合物を、G C / M S により分析する。残りの試料を室温で調節し、次に、E P A 5 2 4 の方法を用いて、揮発性化合物をG C / M S により分析する。

【0047】

多点試験に合格するために、水抽出されたすべての化学物質の濃度は、17日目に短時間曝露限界（S T E L）以下に、かつ、107日目に合計許容濃度（T A C）以下に減衰させなければならない。一点試験については、S T E L 及びT A C の両方の制限を、17日目に満たさなければならない。

40

【0048】

N S F 6 1 の許容限度は、近年まで、通常、p p m の範囲内であった。要求事項がより厳しくなり、例えば設定された許容限度で、現在のN S F 規格では多くの化合物にとって、p p b の範囲内である。

【0049】

架橋度は、以下のA S T M F 8 7 6 からの引用に基づいて定量化することができる。

「6.8.7.9 節に従って試験が行われる場合の架橋度において、P E X チューブ材料の架橋度は、65%～89%の範囲内でなければならない。適用される工程に応じて

50

、過酸化物で 70 % (P E X - a) 、アゾ化合物で 65 % 、電子ビームで 65 % (P E X - c) 、シラン化合物で 65 % (P E X - b) の最小架橋値 (%) を達成しなければならない。」

理想的には、パイプは、規格に従って高い架橋レベル、少なくとも 50 % (好ましくは、少なくとも 65 %) を有するべきである。しかし、いくつかの用途では、低い架橋度が許容可能である。

【 0050 】

本発明は、架橋 (CCL) の定められた目標レベル、例えば、73 % を一貫して満たす押出パイプを製造することができる。そして重要なことは、本発明者らは、所定の配合物のために約 73 ± 0.5 % のレベルで CCL を維持できることを見出した。従来技術の押出工程では、この変動は、少なくとも 3 % 、最高で 5 % であるが、何倍も高めることができる。10

【 0051 】

本発明は、ASTM F 876 規格を満たすか、又は超えるため、高い CCL 、すなわち、一貫した均一な方法で、少なくとも 65 % (例えば、少なくとも 70 %) の CCL を有することができるパイプの製造工程を提供するものである。本発明のパイプは、残余のための NSF 61 規格を満たすことができる。本発明のパイプは、高い CCL を有し、かつ、残余のための NSF 61 規格を満たすこともできる。

【 0052 】

定義

用語及び方法の以下の説明は、本開示をよりよく説明するために、かつ、本開示の実施において、当業者をガイドするために提供するものである。20

【 0053 】

本明細書で用いられる用語「アルキル」、「 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル」及び「 $C_x \sim C_y$ アルキル」 (x は、少なくとも 1 及び 10 未満、 y は、 10 より大きい数である) は、例えば、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 又は 10 個の炭素原子を有する直鎖、又は分枝鎖アルキル部位への言及を含んでいる。この用語は、例えば、メチル、エチル、プロピル (n - プロピル又はイソプロピル) 、ブチル (n - ブチル、 sec - ブチル又は tert - ブチル) 、ペンチル、ヘキシル等への言及を含む。特に、アルキルは、「 $C_1 \sim C_6$ アルキル」、すなわち、 1 、 2 、 3 、 4 、 5 又は 6 個の炭素原子を有するアルキルであつてもよく、又は、「 $C_1 \sim C_4$ アルキル」、すなわち、 1 、 2 、 3 又は 4 個の炭素原子を有するアルキルであつてもよい。用語「低級アルキル」は、 1 、 2 、 3 又は 4 個の炭素原子を有するアルキル基への言及を含んでいる。30

【 0054 】

本明細書で用いられる用語「アルケニル」、「 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル」及び「 $C_x \sim C_y$ アルケニル」 (x は、少なくとも 2 及び 10 未満、及び、 y は、 10 より大きい数である) は、例えば、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 、 7 、 8 、 9 、又は 10 個の炭素原子を有する、加えて、該当する場合は、 E 又は Z の立体化学のいずれかの少なくとも一つの二重結合を有する、直鎖又は分枝鎖アルキル部位への言及を含んでいる。この用語は、例えば、エテニル、 2 - プロペニル、 1 - ブテニル、 2 - ブテニル、 3 - ブテニル、 1 - ペンテニル、 2 - ペンテニル、 3 - ペンテニル、 1 - ヘキセニル、 2 - ヘキセニル及び 3 - ヘキセニル等への言及を含む。特に、アルケニルは、「 $C_2 \sim C_6$ アルケニル」、すなわち、 2 、 3 、 4 、 5 又は 6 個の炭素原子を有するアルケニルであつてもよく、「 $C_2 \sim C_4$ アルケニル」、すなわち、 2 、 3 又は 4 個の炭素原子を有するアルケニルであつてもよい。用語「低級アルケニル」は、 2 、 3 又は 4 個の炭素原子を有するアルケニル基への言及を含んでいる。40

【 0055 】

本明細書で用いられているように、用語「シクロアルキル」は、一つの環に 3 、 4 、 5 、 6 、 7 又は 8 個の炭素原子を有する脂環式部位への言及を含んでいる。シクロアルキルは、シクロアルキルエポキシドを製造するエポキシドのような基で官能化されてもよい。50

この種類の基は、二つの縮合環を含んでいる。シクロアルキルは、シクロアルキルイソシアネートを製造するためのイソシアネートのような基で官能化されてもよい。あるいはまた、この基は、エポキシドで官能化できる2以上の架橋された、又は多環式の環システムであってもよい。例えば、架橋された又は多環式の環システムは、どちらもエポキシドで官能化される二つの環を含んでいてもよい。より多くの場合、シクロアルキル基は、単環である。用語シクロアルキルは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシリル、ノルボルニル、ビシクロ[2.2.2]オクチルのような基を含んでいる。

【0056】

本明細書で用いられている用語「アルコキシ」及び「C1～C6アルコキシ」は、-O-アルキルへの言及を含んでいる。ここで、アルキルは、直鎖又は分岐鎖であり、かつ、1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を含んでいる。実施形態の一分類では、アルコキシは、1、2、3又は4個の炭素原子を有する。この用語は、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、tert-ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ等への言及を含んでいる。用語「低級アルコキシ」は、1、2、3又は4個の炭素原子を有するアルコキシ基を含んでいる。

【0057】

本明細書で用いられている用語「ハロ」又は「ハロゲン」は、F、Cl、Br又はIを含んでいる。実施形態の特定の分類では、ハロゲンは、F又はClであり、Fがより一般的である。

【0058】

化合物、部位、工程又は製品が、「必要に応じて」という特徴を有する旨記載される場合、本開示は、その特徴を有する化合物、部位、工程又は製品を含み、かつ、その特徴を有しない化合物、部位、工程又は製品も含んでいる。従って、部位が、「必要に応じて置換される」と記載されている場合、それは、置換されない部位、及び置換される部位を含んでいる。

【0059】

ここで、二つ以上の部位が、「独立して」又は「それぞれが独立して」原子又は基のリストから選択されると記載されている場合、これらの部位は、同じであっても、異なっていてもよいことを意味している。従って、各部位の同一性は、一つ以上の他の部位の同一性とは無関係である。

【0060】

用語「CCL」は、通常、百分率として表される架橋密度を指す。本明細書の記載及び特許請求の範囲を通じて、語句「架橋度」、「架橋レベル」、「架橋密度」又は同様の語句は、CCLを意味する。

【0061】

用語「STEL」は、短時間曝露限界を指す。それは、通常、規格によって認められている汚染物質（例えば、化合物）の最大濃度を表わす。例えば、NSF61規格は、規格に従って算出される急性曝露について飲料水中に許容される汚染物質の最大濃度を表すSTEL値を規定している。

【0062】

用語「TAC」は、合計許容濃度を指す。これは、通常、单一の製品が流体に放出できる汚染物質（例えば、化合物）の最大濃度である。例えば、NSF61規格は、单一の製品が、規格に従って放出できる飲料水中の汚染物質の最大濃度を表すTAC値を規定している。

【0063】

パイプ

この明細書においては、特に断らない限り、重量%による特定成分（例えば、ポリオレフィン構造ポリマー、光開始剤、反応押出種、助剤、ヒンダードアミン光安定剤、酸化防止剤、又は、必要に応じた添加剤）への言及は、特定成分が存在するパイプの総重量に対するその特定成分の重要%のことである。

10

20

30

40

50

【0064】

本発明のポリマーパイプは、ポリオレフィン構造ポリマーを含んでいる。構造ポリマーは、ポリエチレン(PE)であってもよいが、当業者であれば、他の様々な構造ポリマーを、ポリエチレンの代わりに用い得ることは理解されると思う。例えば、構造ポリマーは、とりわけ、PE(例えば、PE-高温耐性、又は、PE-RT)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン(PB)のようなポリオレフィン、それらのいずれかの共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体のようなポリオレフィン共重合体であってもよい。例えば、構造ポリマーは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、及び、高級オレフィンポリマーであってもよく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン及び1-オクテンの共重合体、及び、これらの互いの及び他の不飽和モノマーとの異性体であってもよい。ブロック共重合体及び上記ポリマーのいずれかの重合性モノマーのポリマーブレンドも含まれる。ポリマーパイプは、ポリオレフィン構造ポリマーを少なくとも85重量%、少なくとも90重量%、又は、少なくとも95重量%有していてもよい。

【0065】

本発明で用いる好適なポリオレフィン構造ポリマーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0066】

ポリエチレン(PE)は、主にその密度及び分岐に基づいて、いくつかの異なるカテゴリに分類される。最終製品の性能及び機械的特性は、分岐の範囲及びタイプ、結晶性、密度、並びに、分子量、及びその分布のような変数に大きく依存する。前述のように、PE Xパイプは、これまで最も一般的に、高密度ポリエチレン(HDPE)から製造される。しかしながら、本発明は、これらに限定されるものではなく、低密度ポリエチレン(LDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、PE100、PE80、PE-RTグレード、及び、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、又は、これらの組み合わせのような単層又は多層プラスチックパイプの製造に用いられる如何なるタイプのポリオレフィン又はポリエチレンに適用可能である。本発明のパイプに用いることができる市販のPEの例としては、バセル(Base11)Q456、バセル(Base11)Q456B、バセル(Base11)新樹脂のバセル(Base11)Q471(これらの三つすべては、米国の、イクイスター化学(Equistar Chemicals)、LPライオンデルバセル社(LP Lyondell Basell Company)、クリントンローワ(Clinton Iowa)から入手可能)、ボレアリス(Borealis)HE1878、ボレアリス(Borealis)HE1878E、ボレアリス(Borealis)HE2550(これらの三つすべては、ボレアリスAG(Borealis AG)から入手可能)を含む。

【0067】

本発明のポリマーパイプは、ポリオレフィン構造ポリマーとして、架橋ポリエチレン(PEX)を含んでもよく、その場合には、そのパイプは、PEXパイプであってもよい。そのようなパイプに用いる構造ポリマーは、好ましくはUV放射線の作用によって架橋された本明細書に記載の種々のポリエチレンのいずれかを含んでもよいし、又は、いずれかから成っていてもよい。

【0068】

本発明のパイプは、23(73.4°F)で160psi(1103kPa)、82.2(180°F)で100psi(690kPa)、及び、93.3(200°F)で80psi(552kPa)の温度及び圧力レイティングの要求事項を満たすPEXパイプであってもよい。最小破裂レイティングは、23(73.4°F)で475psi(3275kpa)(5/8"以上)である。本発明のPEXパイプは、その全体が参照用として本明細書に組み込まれる2010年2月1日に承認されたASTM F876に定められた性能特性及び要求事項を満たすことができる。

【0069】

10

20

30

30

40

50

本発明のポリマーパイプは、光開始剤、例えば、一以上の光開始剤、例えば、本明細書で定めるように、少なくとも一つ、少なくとも二つ、少なくとも三つ、少なくとも四つ、又は、少なくとも五つの光開始剤を含んでいてもよい。光開始剤は、0.02重量%～3重量%、例えば0.2重量%～3重量%存在してもよく、また光開始剤は、例えば0.2重量%～2.5重量%、又は0.2重量%～2重量%存在しててもよい。また、光開始剤は、例えば0.3重量%～1.5重量%、0.4重量%～1.2重量%、又は0.4重量%～1重量%、例えば約0.5重量%、約0.75重量%又は約1重量%存在しててもよい。

【0070】

光開始剤は、ポリオレフィン構造ポリマーを架橋するのに重要な役割を有する。光開始剤は、「II型フリー・ラジカル光開始剤」の分類から選択することができる。例示的には、II型光開始剤は、ベンゾフェノン及びその誘導体、チオキサントン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、カンファーキノン、ベンジル、及び、ジベンゾスベレンが挙げられる。

【0071】

II型光開始剤は、フリー・ラジカルを生成するために、通常、光開始剤の励起状態が第二の分子(共開始剤)と相互作用する、二分子反応を起こす。励起状態は、本発明に関連する必要な架橋を誘導し、かつ、完了するため、周囲のポリマー母体、例えば、ポリエチレンポリマー骨格から水素を引き抜くこともできる。

【0072】

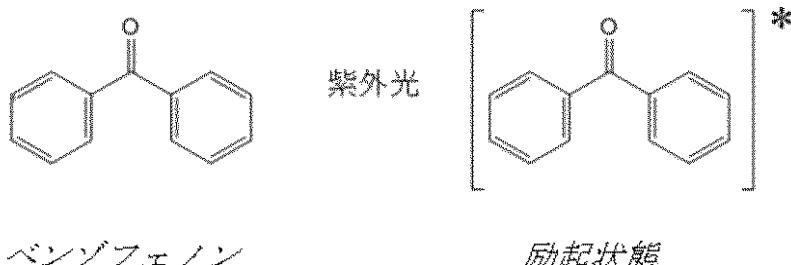
光開始剤は、ベンゾフェノン又はベンゾフェノン誘導体であってもよい。例えば、光開始剤は、ベンゾフェノン、4位で置換されたベンゾフェノン、4位及び4'位で置換されたベンゾフェノンから選択してもよい。このような光開始剤を用いる場合、架橋工程は、架橋を促進するためラジカル機構を含む。この工程における、光開始剤のベンゾフェノン及びPEを以下に例示する。この工程は、開始、水素引き抜き、架橋ステップを含んでいる。

【0073】

開始：

【0074】

【化3】



【0075】

ポリエチレン鎖からの水素の引き抜き。

【0076】

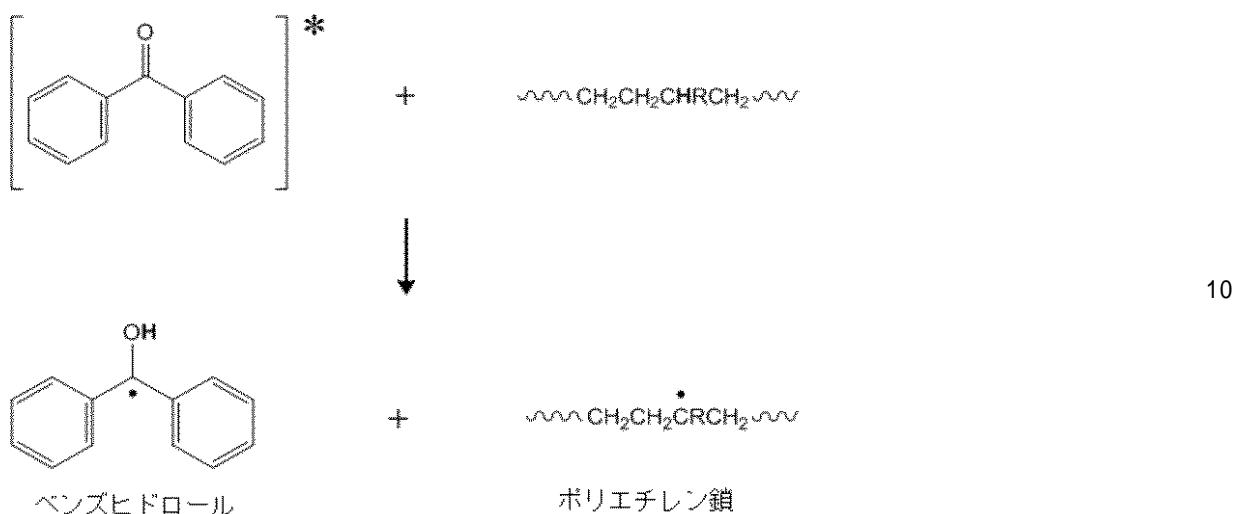
10

20

30

40

【化4】



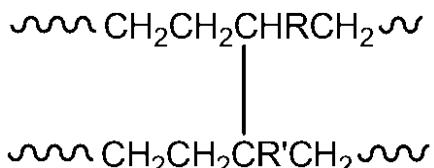
【0077】

架橋ポリマー網（この例ではPEX）を形成する架橋。

【0078】

【化5】

20



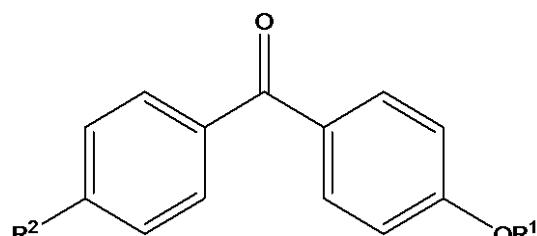
【0079】

光開始剤は、以下の化学式の4位で置換された、又は、4位及び4'位で置換されたベンゾフェノンであってもよい。

30

【0080】

【化6】



40

ここで、R¹は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)、-C₄～C₂₄ハロアルキル(haloalkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)ハロアルケニル(haloalkenyl)、-(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴から選択される。

【0081】

実施形態では、R¹は、-C₄～C₂₄アルキル(alkyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルケニル(alkenyl)、-(CH₂)_m(C₂～C₂₄-m)アルキニル(alkynyl)から選択される。R¹は、-C₅～C₂₂アルキル(alkyl)、-(

50

$C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ アルケニル(alkenyl)）、又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ アルキニル(alkynyl)）から選択してもよい。R¹は、 $- C_6 \sim C_2$ アルキル(alkyl)、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{20-m}$ アルケニル(alkenyl)）又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ アルキニル(alkynyl)）から選択してもよい。

【0082】

アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、直鎖のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよい。アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、分枝鎖のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよい。アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、環状のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよく、又は、含んでいてもよい。アルケニルは、一つ又は二つの二重結合を含んでいてもよく、例えば、アルケニルは、一つの二重結合を含んでいてもよい。アルキニルは、一つ又は二つの三重結合を含んでいてもよく、例えば、アルキニルは、一つの三重結合を含んでいてもよい。
10

【0083】

R¹は、 $- C_4 \sim C_{24}$ アルキル、例えば、 $- C_5 \sim C_{22}$ アルキル、例えば、 $- C_6 \sim C_{20}$ アルキル、又は、 $- C_8 \sim C_{18}$ アルキルであってもよい。R¹は、 $- C_4$ アルキル、 $- C_5$ アルキル、 $- C_6$ アルキル、 $- C_7$ アルキル、 $- C_8$ アルキル、 $- C_9$ アルキル、 $- C_{10}$ アルキル、 $- C_{11}$ アルキル、 $- C_{12}$ アルキル、 $- C_{13}$ アルキル、 $- C_{14}$ アルキル、 $- C_{15}$ アルキル、 $- C_{16}$ アルキル、 $- C_{17}$ アルキル、 $- C_{18}$ アルキル、 $- C_{19}$ アルキル、 $- C_{20}$ アルキル、 $- C_{21}$ アルキル、 $- C_{22}$ アルキル、 $- C_{23}$ アルキル、又は、 $- C_{24}$ アルキルであってもよく、例えば、R¹は、 $- C_8$ アルキル、 $- C_9$ アルキル、 $- C_{10}$ アルキル、 $- C_{11}$ アルキル、 $- C_{12}$ アルキル、 $- C_{13}$ アルキル、 $- C_{14}$ アルキル、 $- C_{15}$ アルキル、 $- C_{16}$ アルキル、 $- C_{17}$ アルキル、 $- C_{18}$ アルキルであってもよい。
20

【0084】

R¹は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m}$ アルケニル)であってもよい。例えば、R¹は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ アルケニル)、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{20-m}$ アルケニル)、又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{18-m}$ アルケニル)であってもよい。R¹は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m}$ アルキニル)であってもよい。
30 例えば、R¹は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ アルキニル)、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{20-m}$ アルキニル)、又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{18-m}$ アルキニル)であってもよい。

【0085】

R¹は、 $- C_4 \sim C_{24}$ ハロアルキル、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m}$ ハロアルケニル)、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{24-m}$ ハロアルキニル)であってもよい。R¹は、 $- C_5 \sim C_{22}$ ハロアルキル、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ ハロアルケニル)、又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{22-m}$ ハロアルキニル)から選択してもよい。R¹は、 $- C_6 \sim C_{20}$ ハロアルキル、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{20-m}$ ハロアルケニル)、又は、 $- (C H_2)_m (C_2 \sim C_{20-m}$ ハロアルキニル)から選択してもよい。
40

【0086】

ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、直鎖のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよい。ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、分枝鎖のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよい。ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、環状のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよく、又は、含んでもよい。ハロアルケニルは、一つ又は二つの二重結合を含んでいてもよく、例えば、ハロアルケニルは、一つの二重結合を含んでもよい。ハロアルキニルは、一つ又は二つの三重結合を含んでいてもよく、例えば、ハロアルキニルは、一つの三重結合を含んでいてもよい。
50

【0087】

R^1 は、 $- (CH_2)_n [O(CH_2)_p]_q (CH_2)_r R^4$ であってもよい。

【0088】

R^2 は、 $-H$ 及び $-O-R^3$ から選択される。 R^2 は、 $-H$ であってもよい。 R^2 は、 $-O-R^3$ であってもよい。

【0089】

R^3 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ アルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルケニル¹⁰)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルキニル)、 $-C_4 \sim C_{24}$ ハロアルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ ハロアルケニル)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ ハロアルキニル)、 $- (CH_2)_n [O(CH_2)_p]_q (CH_2)_r R^5$ から選択される。

【0090】

実施形態では、 R^3 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ アルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルケニル)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルキニル)から選択される。 R^3 は、 $-C_5 \sim C_{22}$ アルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{22} - m)$ アルケニル)、又は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{22} - m)$ アルキニル)から選択してもよい。 R^3 は、 $-C_6 \sim C_{20}$ アルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{20} - m)$ アルケニル)、又は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{20} - m)$ アルキニル)から選択してもよい。

【0091】

アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、直鎖のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよい。アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、分枝鎖のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよい。アルキル、アルケニル、又は、アルキニルは、環状のアルキル、アルケニル、又は、アルキニルであってもよく、又は、含んでいてもよい。アルケニルは、一つ又は二つの二重結合を含んでいてもよく、例えば、アルケニルは、一つの二重結合を含んでいてもよい。アルキニルは、一つ又は二つの三重結合を含んでいてもよく、例えば、アルキニルは、一つの三重結合を含んでいてもよい。

【0092】

R^3 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ アルキル、例えば、 $-C_5 \sim C_{22}$ アルキル、例えば、 $-C_6 \sim C_{20}$ アルキル、又は、 $-C_8 \sim C_{18}$ アルキルであってもよい。 R^3 は、 $-C_4$ アルキル、 $-C_5$ アルキル、 $-C_6$ アルキル、 $-C_7$ アルキル、 $-C_8$ アルキル、 $-C_9$ アルキル、 $-C_{10}$ アルキル、 $-C_{11}$ アルキル、 $-C_{12}$ アルキル、 $-C_{13}$ アルキル、 $-C_{14}$ アルキル、 $-C_{15}$ アルキル、 $-C_{16}$ アルキル、 $-C_{17}$ アルキル、 $-C_{18}$ アルキル、 $-C_{19}$ アルキル、 $-C_{20}$ アルキル、 $-C_{21}$ アルキル、 $-C_{22}$ アルキル、 $-C_{23}$ アルキル、又は、 $-C_{24}$ アルキルであってもよく、例えば、 R^3 は、 $-C_8$ アルキル、 $-C_9$ アルキル、 $-C_{10}$ アルキル、 $-C_{11}$ アルキル、 $-C_{12}$ アルキル、 $-C_{13}$ アルキル、 $-C_{14}$ アルキル、 $-C_{15}$ アルキル、 $-C_{16}$ アルキル、 $-C_{17}$ アルキル、 $-C_{18}$ アルキルであってもよい。

【0093】

R^3 は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルケニル)であってもよい。例えば、 R^3 は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{22} - m)$ アルケニル)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{20} - m)$ アルケニル)、又は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{18} - m)$ アルケニル)であってもよい。 R^3 は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ アルキニル)であってもよい。例えば、 R^3 は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{22} - m)$ アルキニル)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{20} - m)$ アルキニル)、又は、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{18} - m)$ アルキニル)であってもよい。

【0094】

R^3 は、 $-C_4 \sim C_{24}$ ハロアルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ ハロアルケニル)、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{24} - m)$ ハロアルキニル)であってもよい。 R^3 は、 $-C_5 \sim C_{22}$ ハロアルキル、 $- (CH_2)_m (C_2 \sim C_{22} - m)$ ハロアルケ

10

20

30

40

50

ニル)、又は、 $- (\text{CH}_2)_m (\text{C}_2 \sim \text{C}_{22-m}$ ハロアルキニル) から選択されてもよい。R³は、 $- \text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ ハロアルキル、 $- (\text{CH}_2)_m (\text{C}_2 \sim \text{C}_{20-m}$ ハロアルケニル)、又は、 $- (\text{CH}_2)_m (\text{C}_2 \sim \text{C}_{20-m}$ ハロアルキニル) から選択されてもよい。

【0095】

ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、直鎖のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよい。ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、分枝鎖のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよい。ハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルは、環状のハロアルキル、ハロアルケニル、又は、ハロアルキニルであってもよく、又は、含んでいてもよい。ハロアルケニルは、一つ又は二つの二重結合を含んでいてもよく、例えば、ハロアルケニルは、一つの二重結合を含んでいてもよい。ハロアルキニルは、一つ又は二つの三重結合を含んでいてもよく、例えば、ハロアルキニルは、一つの三重結合を含んでいてもよい。

10

【0096】

R³は、 $- (\text{CH}_2)_n [\text{O} (\text{CH}_2)_p]_q (\text{CH}_2)_r R^5$ であってもよい。

【0097】

R²が-Hである場合、R¹は、少なくとも7個の炭素原子、例えば、少なくとも8、9、10又は11個の炭素原子、例えば、少なくとも8個の炭素原子を含んでいる。

20

【0098】

実施形態では、R²は、-Hであり、R¹は、 $- \text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ アルキル、 $- \text{C}_{20}$ アルキル、 $- \text{C}_4 \sim \text{C}_{10}$ アルケニル、又は、 $- \text{C}_{20}$ アルケニルではない。例えば、実施形態では、R²が-Hである場合、R¹は、 $- \text{C}_{10}$ アルキル、 $- \text{C}_{20}$ アルキル、 $- \text{C}_{10}$ アルケニル、又は、 $- \text{C}_{20}$ アルケニルではない。

【0099】

R²が-O-R³である場合、R¹及びR³は、同じであってもよい。R²が-O-R³である場合、R¹及びR³は、異なっていてもよい。

【0100】

R⁴は、-H及び-O-R⁶から選択される。R⁴は、-Hであってもよい。R⁴は、-O-R⁶であってもよい。

30

【0101】

R⁵は、-H及び-O-R⁶から選択される。R⁵は、-Hであってもよい。R⁵は、-O-R⁶であってもよい。

【0102】

R⁴及びR⁵は、同じであっても、異なっていてもよい。R⁴及びR⁵の両方が、-O-R⁶である場合、R⁶は、同じであっても、異なっていてもよい。

【0103】

R⁶は、-H、 $- \text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ アルキル、 $- (\text{CH}_2)_s (\text{C}_2 \sim \text{C}_{18-s}$ アルケニル)、又は、 $- (\text{CH}_2)_s (\text{C}_2 \sim \text{C}_{18-s}$ アルキニル) から選択される。例えば、R⁶は、-Hであってもよい。例えば、R⁶は、 $- \text{C}_1 \sim \text{C}_6$ アルキル、又は、 $- \text{C}_1 \sim \text{C}_4$ アルキルであってもよい。

40

【0104】

mは、2～22である。例えば、mは、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、又は、22である。好ましくは、mは、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、又は、20、例えば、6～18、8～18、又は、10～18である。例えば、R²が-Hの場合、mは、少なくとも7、例えば、少なくとも8、少なくとも10、又は少なくとも12であってもよい。例えば、R²が-Hの場合、mは、8～18、8～16、8～14、10～18、10～16、又は10～14であってもよい。

【0105】

50

n は、1～12である。例えば、 n は、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、又は、12であってもよい。好ましくは、 n は、1、2、3、4、5、又は6であり、例えば、 n は、2、3、又は4であってもよい。

【0106】

p は、2、3、4、5、又は、6である。例えば、 p は、2、3、又は4、例えば、2、又は3であってもよい。

【0107】

q は、2～10である。例えば、 q は、2、3、4、5、6、7、又は8であってもよく、例えば、 q は、2～6、2～4、3～6、又は3～4であってもよい。好ましくは、 q は、2、3、又は4である。

10

【0108】

r は、0、1、又は、2である。例えば、 r は、0、又は1であってもよい。

【0109】

s は、2～16である。例えば、 s は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、又は、16であってもよい。 s は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12であってもよく、例えば、 s は、2～8、2～6、4～8、又は4～6であってもよい。

【0110】

如何なる理論にも束縛されることを望まないが、本発明で用いられる光開始剤化合物のアルキル基、脂環式基又は類似基は、得られるパイプの外に、4位及び4、4'位ベンゾフェノン誘導体、及び、対応するベンズヒドロール誘導体がポリマー母体から浸出することの減少に寄与すると考えられる。例えば、ベンゾフェノン又はベンズヒドロール誘導体の4位及び4、4'位に位置するアルキル基、脂環式基又は類似基は、ポリオレフィン構造ポリマー（例えば、ポリエチレン）と相溶性がある化合物の一部を与えると考えられる。この相溶性により、ポリマーブレンドにおける混和性及び均質性のレベルを改善し、光開始剤及び対応するベンズヒドロール種がパイプから浸出するのを防止する。ベンゾフェノン誘導体の光開始剤が、ベンゾフェノン部位の4位及び/又は4'位の基に少なくとも一つのアルケニル又はアルキニル結合を含む場合、これは、パイプのポリオレフィン構造ポリマーに共有結合することができ、光開始剤及び対応するベンズヒドロール種がパイプから浸出することをさらに防止することができる。

20

【0111】

本発明のポリマーパイプは、本明細書で述べるように、助剤、例えば、一以上の助剤、例えば、少なくとも一つ、少なくとも二つ、少なくとも三つ、少なくとも四つ、又は、少なくとも五つの助剤を含んでいてもよい。本発明の配合物に用いられる選択された助剤（モノマー及び/又はオリゴマー）は、少なくとも一つの重合可能な二重結合又は反応性基を含んでいる。助剤は、ポリオレフィン構造ポリマーのポリオレフィン鎖の間に追加の架橋を与える。従って、助剤は、架橋工程の効率を促進し、高めるように作用し、ポリオレフィン構造ポリマーがポリエチレンの場合、PEXを製造するため、助剤は、ポリエチレン鎖の架橋を高める。助剤（又は、助剤の総量）は、0.02重量%～10重量%で存在していてもよい。例えば、助剤は、0.1重量%～5重量%、0.2重量%～1重量%、0.3重量%～0.7重量%、例えば約0.5重量%で存在していてもよい。

30

【0112】

助剤は、アクリレート、アリルエーテル、ポリブタジエン、ビニルエーテルのような反応基を含む助剤から、また、大豆油のような不飽和植物油から選択することができる。例えば、助剤は、アクリレート、アリルエーテル、ポリブタジエン及びビニルエーテルから選択することができる。助剤は、反応性炭素-炭素二重結合を含んでいてもよい。反応性炭素-炭素二重結合は、末端が炭素-炭素結合である炭素-炭素二重結合であってもよい。反応性炭素-炭素二重結合は、炭素原子の一つが二つのジェミナル水素原子を含む炭素-炭素二重結合であってもよい。

40

【0113】

50

助剤は、複数の二重結合を含んでもよい。本発明者らは、これが架橋のレベルを高めることを発見した。好ましい助剤は、N S F 6 1 要求事項に適合する。ポリブタジエンのようなポリマー助剤、又は、不飽和部位を含む任意のポリマー骨格は、本発明の範囲内で用いることができ、本発明のパイプに用いられる場合、通常、N S F 6 1 要求事項に適合する。

【 0 1 1 4 】

例えば、様々なアクリレートが助剤として用いられ、1，6-ヘキサンジオールジアクリレート、1，3-ブチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール200ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレンジアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシル化ビスフェノール-Aジアクリレート、プロピレングリコール(モノ)ジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ジ-トリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシベンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリエチレンジコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンジコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール-200ジメタクリレート、1，6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール-600ジメタクリレート、1，3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシル化ビスフェノール-Aジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1，4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、アミノプラス(メタ)アクリレート、アマニのようなアクリル化油、大豆油、ヒマシ油等が挙げられる。他の適用可能な重合性化合物としては、メタクリルアミド、マレイミド、酢酸ビニル、ビニルカプロラクタム、チオール及びポリチオールが挙げられる。スチレン誘導体もまた、本発明の範囲内で容易に適用可能である。

【 0 1 1 5 】

助剤は、オリゴマー又はプレポリマーであってもよい。例えば、助剤は、アクリレート官能性を有するオリゴマー又はプレポリマーであってもよく、例えば、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、シリコーンアクリレート、及び、ポリエステルアクリレートから選択されてもよい。他の例示的な助剤としては、(メタ)アクリル化エポキシ、(メタ)アクリル化ポリエステル、(メタ)アクリル化シリコーン、(メタ)アクリル化ウレタン/ポリウレタン、(メタ)アクリル化ポリブタジエン、(メタ)アクリル化アクリルオリゴマー及びポリマーなど、並びに、それらの任意の組み合わせが挙げられる。好ましい助剤は、オリゴマー又はプレポリマー、即ち、ポリウレタンアクリレート、例えば、K r a s o l (登録商標) N N プレポリマー(エクストン、ペンシルベニア州、アメリカ合衆国のC r a y V a l l e y 社から入手可能)である。

【 0 1 1 6 】

例えば、ポリブタジエン-R i c o n (登録商標) 152を用い、80%のC C L 値、N S F 6 1 試験の合格、さらに、色に関して透明なパイプを得た。同様に、トリメチロールプロパントリアクリレート(T M P T A)を用い、満足なC C L 値を有し、N S F 6 1 試験に合格し、さらに、色に関して透明なパイプを得た。

【 0 1 1 7 】

本発明に用いる助剤の更なる例としては、以下のものが挙げられる。

【 0 1 1 8 】

トリアリルシアヌレート

10

20

30

40

50

【0119】

【化7】



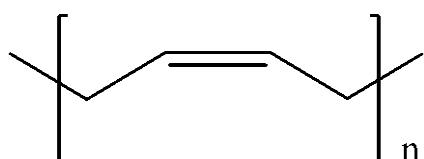
【0120】

ポリブタジエン

10

【0121】

【化8】



ここで、 n は、平均分子量が約2,000 g/mol～約10,000 g/mol、好ましくは約4,000 g/mol～約7,000 g/molであるように選択される。
平均分子量は、3000 g/mol、又は、5000 g/molであってもよい。

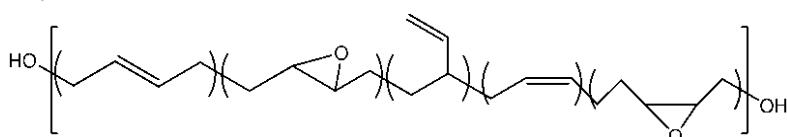
20

【0122】

末端水酸基エポキシ化ポリブタジエン (Poly BD (登録商標) 600E)

【0123】

【化9】



平均分子量は、約2,100 g/molである。

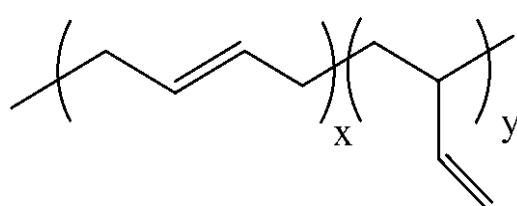
30

【0124】

ポリブタジエン-Ricon (登録商標)

【0125】

【化10】



ここで、 x 及び y は、平均分子量が約1,000 g/mol～約10,000 g/mol、好ましくは約2,000 g/mol～約7,000 g/molとなるように選択される。例えば、平均分子量4,100 g/molのポリブタジエン-Ricon 142 (CAS # 9003-17-2)、平均分子量2,900 g/molのポリブタジエン-Ricon 152 (CAS # 9003-17-2)、平均分子量2,900 g/molのポリブタジエン-Ricon 156、平均分子量1,800 g/molのポリブタジエン-Ricon 157等が挙げられる。

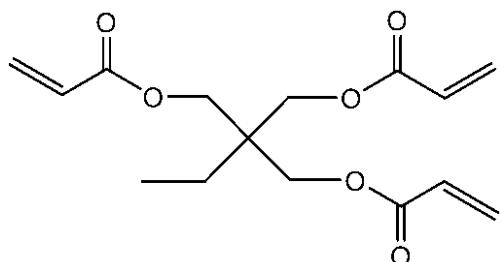
40

【0126】

トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)

【0127】

【化11】



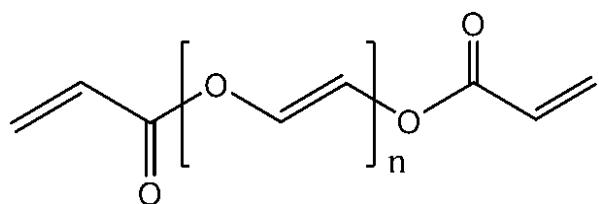
【0128】

ポリ(エチレングリコール)ジアクリレート(CAS# : 26570-48-9)

10

【0129】

【化12】



ここで、nは、平均分子量が約575g/molになるように選択される。

【0130】

20

平均分子量2,200g/molのポリブタジエンジアクリレート(CAS# : 9003-17-2)。

【0131】

Krasol (登録商標) NNポリウレタンプレポリマー(エクストン、ペンシルベニア州、アメリカ合衆国のCray Valley社から入手可能)。例えば、Krasol NN32 (9%NCO、MDIベース、56%ビニル含有量、25で粘度12,000cps)及び/又はKrasol NN35。

【0132】

本発明のポリマーパイプは、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、例えば、一以上のHALS、例えば、本明細書で定めるように、少なくとも一つ、少なくとも二つ、少なくとも三つ、少なくとも四つ、又は、少なくとも五つのHALSを含んでいてもよい。HALSは、アミン基が隣接する官能基によって立体障害される化合物である。PEのような構造ポリマーの物理的特性は、紫外線(UV)波長の光に曝されると経時的に劣化する傾向がある。ポリマーブレンド中のHALSの使用は、この劣化を妨害し、かつ、経時的な構造ポリマー特性の維持を容易にする。HALSの全量(例えば、本明細書に記載のHALSのいずれか1つ以上)は、0.05重量%~1重量%、0.05重量%~0.5重量%、0.07重量%~0.3重量%、0.1重量%~0.25重量%、又は0.1重量%~0.2重量%、又は約0.1重量%、又は約0.15重量%である。

30

【0133】

例示的なHALSは、その全体が参考用として本明細書に組み込まれる国際公開第2010/138816号に記載されている。例えば、国際公開第2010/138816号は、15頁から17頁の[0050]段落に、本発明のパイプに用いることができるHALSを開示している。

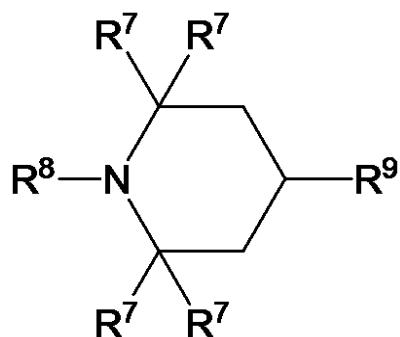
40

【0134】

HALSはピペリジン基を含んでいてもよい。そのようないくつかの実施形態では、HALSは、以下の化学式の化合物であってもよい。

【0135】

【化13】



【0136】

各R⁷及びR⁸は、水素又はC₁～C₃₀の飽和又は不飽和脂肪族部位であってもよい。R⁹は、炭化水素(炭素及び水素のみからなる)、エステル、エーテル、又は、他の好適な官能基のようなC₂～C₃₀の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状又は環状脂肪族部位であってもよい。

【0137】

いくつかの実施形態では、2位及び6位のそれぞれのR⁷基の少なくとも1つは、C₁～C₃₀の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状又は環状脂肪族部位であり、他の実施形態では、2位及び6位のそれぞれのR⁷基の両方は、C₁～C₃₀の飽和又は不飽和の直鎖状、分岐状又は環状脂肪族部位である。一例では、ピペリジン環の2位及び6位のR⁷基の一方又は両方は、アルキル基(例えば、メチル基、又はエチル基)であり、R⁸は、水素、メチル基、又はエチル基である。

【0138】

R⁹は、長鎖(C₆以上、C₈以上、C₁₂以上、又は、C₁₆以上)の直鎖状又は分岐状の脂肪族官能基であってもよく、その少なくとも一部はPEのような非極性ポリオレフィン構造ポリマーと相溶性がある。R⁹は、第2のピペリジン環のような脂環式構造を含んでもよい。R⁹がピペリジン環を含む場合、R⁹の一部は二つのピペリジン環の間の架橋として作用してもよい。そのようないくつかの実施形態では、二つのピペリジン環の間の架橋は、飽和脂肪族部位又は不飽和脂肪族部位であってもよい(例えば、メチレンのような炭素-炭素二重結合を含んでもよい)。加えて、R⁹は、ピペリジン環の他の位置、例えば、ピペリジン環の3位、4位及び5位のいずれか一つ、いずれか二つ、又は三つすべてに含まれていてもよい。

【0139】

R⁹は、-R¹⁰C(O)OR¹¹式、又は、-R¹¹C(O)OR¹⁰式のエステルであってもよい。R¹⁰は、ピペリジン環(ここで、エステル部位はピペリジン環に直接結合している)、又はエステル部位とピペリジン環との間の架橋基として機能する追加の官能基(例えば、C₁～C₃₀の飽和又は不飽和脂肪族官能基)のいずれかであってもよい。R¹¹は、C₂～C₃₀の飽和又は不飽和炭素含有部位、例えば、脂肪族官能基(例えば、直鎖状、分岐状、又は環状脂肪族基)であってもよい。エステル部位の炭素原子と共に、R¹¹は、C₂～C₃₀の飽和又は不飽和エステルを形成してもよい。

【0140】

本発明で用いるHALSのさらなる例は、以下の通りである。

【0141】

化学式で表すことができるCyasorb(登録商標)3853。

【0142】

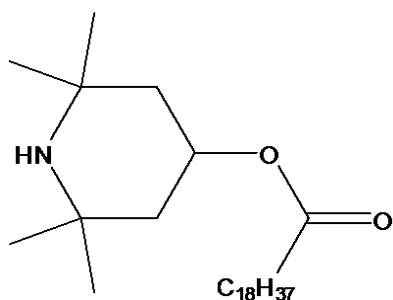
10

20

30

40

【化14】



10

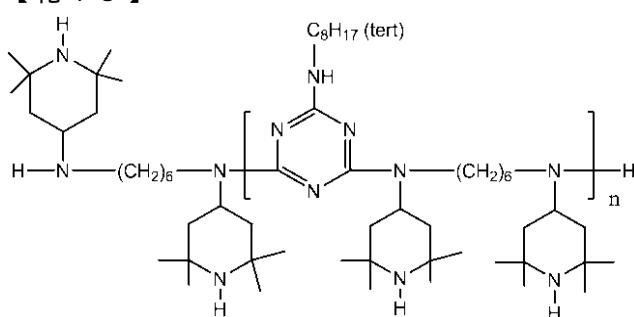
これは、379 g / mol の分子量を有する。

【0143】

化学式で表すことができる Chimassorb (登録商標) 944LD。

【0144】

【化15】



20

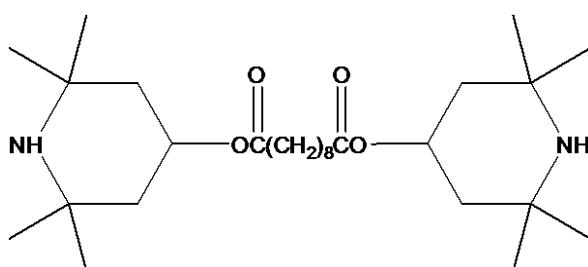
これは、2,000 g / mol ~ 3,100 g / mol の分子量を有する。

【0145】

化学式で表すことができる Tinuvin (登録商標) 770。

【0146】

【化16】



30

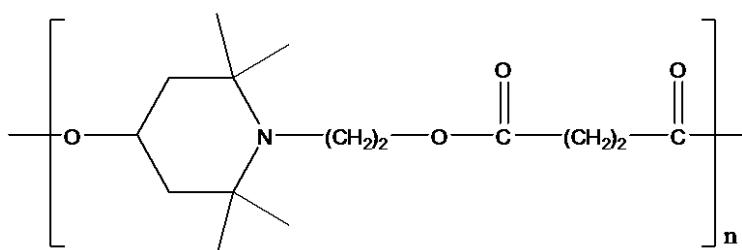
これは、481 g / mol の分子量を有する。

【0147】

化学式で表すことができる Tinuvin (登録商標) 622。

【0148】

【化17】



40

これは、3,100 g / mol ~ 4,000 g / mol の分子量を有する。

【0149】

いずれの理論にも縛られることなく、本発明のHALSの構造は、ポリマー母体からの

50

浸出の減少に寄与すると考えられる。例えば、HALS Cyasorb 3853において架橋基として作用しない相対的に長鎖の脂肪酸部分は、ポリオレフィン構造ポリマー（例えば、ポリエチレン）と相溶性がある化合物の一部を提供すると考えられる。この相溶性は、ポリマーブレンド中にある程度の混和性及び均質性を与える。この混和性及び均質性は、完成したパイプの破裂強度を改善し、かつ、パイプ内に存在する水へのCyasorb 3853の浸出を防止及び／又は低減する。

【0150】

本発明のポリマーパイプは、酸化防止剤、例えば、一以上のフェノール系酸化防止剤、例えば、本明細書で定めるように、少なくとも一つ、少なくとも二つ、少なくとも三つ、少なくとも四つ、又は、少なくとも五つの酸化防止剤を含んでもよい。酸化防止剤は、製造工程中に、ポリマーブレンドが押出工程の高温・高圧に曝されたとき、ポリマーブレンドを保護するために用いることができる。具体的には、PEのようないくつかの構造ポリマーの機械的特性は、熱及び圧力に曝された場合、酸化劣化により劣化する傾向がある。例えば、いくつかのケースでは、構造ポリマーの平均分子量を事実上低下させ、構造ポリマーの特性を変化させて、より短い鎖を形成するような劣化が見られるであろう。酸化防止剤は、このような劣化を防止又は制限するように作用する。

【0151】

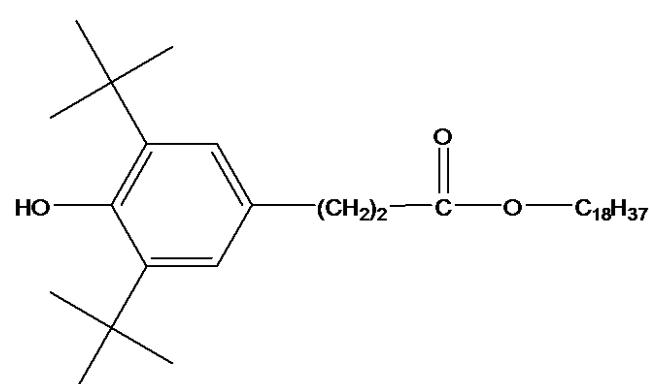
酸化防止剤は、特に、パイプが塩素又は他の酸化剤に曝される場合、経時的なパイプ特性の維持を容易にすることもできる。一例では、パイプ内に存在する流体（例えば、飲料水）は、塩素のような酸化剤を含むことがあり、時間の経過とともに、PEなどの構造ポリマーを酸化して分解する傾向がある。このような酸化は、構造ポリマー及び完成したパイプの特性の低下を引き起こす可能性がある。いくつかの例では、酸化防止剤は、酸化環境の存在下で構造ポリマーの特性を保護する傾向がある。酸化防止剤（例えば、本明細書に記載されるいずれか一以上の酸化防止剤）の総量は、0.1重量%～1重量%、0.25重量%～0.75重量%、0.2重量%～0.6重量%、0.38重量%～0.57重量%、又は約0.5重量%であってもよい。

【0152】

好適な酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤が挙げられる。そのような酸化防止剤の例としては、その全体が参考用として本明細書に組み込まれる国際公開第2010/138816号に記載されている。例えば、国際公開第2010/138816号は、12頁から14頁の[0048]段落に、本発明のパイプに用いることができる酸化防止剤を開示している。本発明のポリマーパイプに用いることができる例示的な抗酸化剤には、Irganox（登録商標）1076及びIrganox 1010が挙げられる。

【0153】

【化18】



Irganox 1076

【0154】

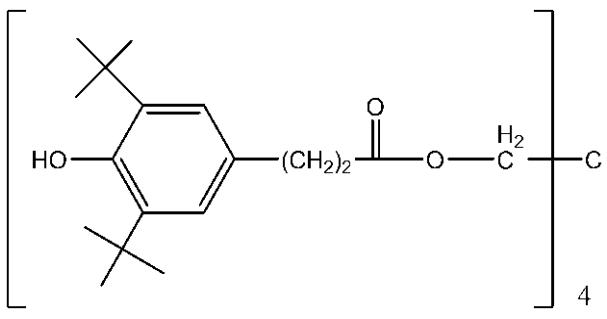
10

20

30

40

【化19】



Irganox 1010

【0155】

ヒンダードアミン光安定剤及び／又は酸化防止剤を含む本発明の所定のパイプは、50年超、75年超、100年超、150年超、又は200年超のOR試験（以下の小見出いで「試験法」と記載）の下で測定されたように、耐酸化性を与えることができる。所定のAO/HALSの組み合わせも、OIT試験の下で、60分超、75分超、90分超、100分超、又は125分超を与えることができる。

【0156】

本発明のパイプは、さらに、添加剤を含んでいてもよく、例えば、そのパイプは、一以上の加工助剤、充填材又は顔料を含んでいてもよい。例えば、本発明のパイプは、充填材、例えば、ナノ粒子、ナノ纖維、又は、他の有機充填材、無機充填材、纖維、又は、粒子を含んでいてもよい。例えば、そのパイプは加工助剤、例えば、フルオロポリマーを含んでいてもよい。例えば、本発明のパイプは、3MTM DynamarTMポリマー加工添加剤、例えば、3MTM DynamarTMポリマー加工添加剤のFX 9613（セントポール、ミネソタ州の3M Centerから入手可能）から選択されるフルオロポリマーを含んでいてもよい。そのパイプが、少なくとも一つの加工助剤を含む場合、その加工助剤は、0.01重量%～1重量%、例えば、0.01重量%～0.5重量%、例えば、0.02重量%～0.4重量%、0.02重量%～0.1重量%のレベルで存在していてもよい。

【0157】

好ましい実施形態では、本発明によるパイプのための材料組成物は、ポリオレフィン、最も好ましくはポリエチレン、光開始剤、助剤（モノマー及び／又は不飽和オリゴマー及び／又は不飽和ポリマー）、酸化防止剤、及び、加工助剤の六つの分類の化学化合物のそれぞれから選択される少なくとも一つの成分の組み合わせを含んでいる（及び、一以上の分類から二以上の成分を含んでいてもよい）。飲料水パイプの場合、必要な成分は、さらに、ヒンダードアミン光安定剤のような光安定剤を含んでいてもよい。これらの成分はすべて、以前に定められたものであってもよい。

【0158】

方法

パイプは、本発明の方法又は工程に従って製造することができる。本発明の製造工程は、具体的には、PEXパイプを製造するための共回転二軸スクリュー押出機、及び、架橋を達成するための少なくとも一つのUV照射ユニットの存在の両方を必要とする。この工程は、押出物の均質性を確保するために、ギアポンプを含んでもよい。この工程は、非常に速く、材料の選択の自由度を有する光誘導性架橋（UV照射）に基づく。しかし、押出機内で架橋することはない。

【0159】

本発明の装置の特定の詳細は、図1のフローチャート並びに図2及び図3の概略図から見ることができる。本発明の装置は、通常、より大きな利便性を与えるために、単一の生産ラインとして「一列」に配置される。しかし、概略図において明瞭性を高める目的のために、この装置は図2及び図3に分割されている。図1～図3を参照すると、この装置は、通常、以下の構成要素から成っている。

10

20

30

40

50

【0160】

(A) バッチ混合

光開始剤と共にポリオレフィン構造ポリマー（例えば、H D P E）、及び、配合物を構成するため、必要に応じて、一以上の酸化防止剤（A O）、ヒンダードアミン光安定剤（H A L S）のような光安定剤、助剤・加工助剤、及び、充填材。これらの成分は、回転ミキサー中で予備混合してもよい。これらの成分は、本明細書に記載される本発明のパイプの成分であってもよい。

【0161】

(B) 供給

混合材料を押出供給スロート部2に計量供給する。

10

【0162】

(C) 共回転二軸スクリュー押出

共回転二軸スクリュー押出機3を用いて、材料を溶融、混合、及び、計量する。共回転モジュラースクリュー設計技術により、スクリュー構成を変更することにより、材料加工特性への影響を達成できる。材料加工特性への影響は、回転数を変えることによって、及び／又は、個々のバレル温度値を変更することによって別々に達成することもできる。出力及び線速度の高い自由度が、この技術の鍵となる特徴である。

【0163】

(D) ギアポンプ

押出機3から、溶融ポリマーがギアポンプ4を通過する。ギアポンプ4は、正確な量の材料をダイヘッド5に供給する。

20

【0164】

(E) ダイヘッド

ダイヘッド5は、螺旋マンドレル設計であってもよく、ギアポンプ4の直後に取り付けられる。これは、先端に取り付けられたチップ及びダイを介してポリマーがパイプ形状に成形される場所である。チップとダイは必要に応じて指定された寸法に機械加工される。

【0165】

(F) U V 照射装置を備える硬化チャンバ

押出されたパイプをチップ及びダイの直後に位置する高エネルギーU V 照射ユニット6に導入する。この照射装置は、高速かつ効率的な架橋を可能にする。照射ユニット6は、パイプが常にかつい貫して、制御されたレベルのU V 放射線に曝されるように、前のモジュールに隣接する後続する各照射モジュールを有する一列に組み立てられた一連の照射モジュールを備えることができる。当業者によって企図されるようなU V ランプの他の配置を用いることもできる。照射ユニット6は、マイクロ波によるU V ランプ、例えば、高効率のマイクロ波によるランプを備えていてもよい。

30

【0166】

(G) 較正用固定具

次に、パイプは、パイプの寸法が較正され固定される較正用固定具7を通じて冷却ユニット8に入る。

40

【0167】

(H) 冷却ユニット

冷却は、冷却ユニット8によって行われる。冷却ユニットは、一列のスプレー冷却水浴を備えることができる。

【0168】

(I) 卷取リール

生産ラインの終わりで、通常、コイラ9がパイプを受け取り、リール上に置く。

【0169】

このプロセスは、光開始剤（P I）が添加された光架橋パイプ配合物の使用に基づく。P IはU V 照射と相互作用して、パイプ配合物の架橋を誘発して架橋ポリエチレン、すな

50

わち、P E X を形成する。配合物（存在する場合）と混合された他の添加剤と共に、光開始剤の存在は、チューブが管壁全体にわたって架橋されることを可能にする。本発明のパイプは、本明細書の上記に記載の組成物及び成分に従って配合することができる。本発明のパイプは、実施例の配合物を用いて形成することもできる。

【 0 1 7 0 】

原則として、押出機に用いられる二軸スクリューは、二つの異なる方法、すなわち、共回転又は逆回転の設計として構成することができる。本発明の場合になされる選択は、いくつかの理由から重要である。普通、逆回転スクリューは、単一スクリュー又はR A M 押出機と比較して効率的な材料ポンプであることが期待される。これは、生産性、すなわち、線速度を高めることが期待されることを意味する。しかし、本発明者らは、共回転式押出機が、実際には、高度な材料開発のための優れたツールであり、かつ、優れた線速度と共に均質された材料をもたらすことを見出した。本発明者らは、共回転二軸スクリューが、熱可塑性ポリオレフィンのような材料のための優れた材料ポンプであることを見出した。本発明で用いられる構成の利点には、優れたパイプ均一性及びパイプ公差の効率的な最適化が含まれる。

【 0 1 7 1 】

共回転二軸スクリューは、投入された原料オレフィン及び添加剤の性質に応じて複数の異なる構成で組み合わせることができる、スクリュー軸に沿って複数のスクリュー要素で構成される。通常の共回転二軸スクリューの押出機本体は、所定の方法で行うための一以上の特定のバレルを設けるような柔軟性も与える別個の反応器として見ることができるバレルから構成される。例えば、工程の特定のゾーン、すなわち、特定のバレルに原料を直接注入することが可能である。各バレルの状態を独立して制御することも可能である。

【 0 1 7 2 】

二つの平行な共回転スクリューは、複数の設計されたスクリュー要素からなる。それらは、通常、10の作動ゾーン（バレル）を有するモジュール式の柔軟な設計で配置される。各バレルは独自の設計と機能（加熱、冷却等）とを持つことができる。スクリューの幾何学的形状は、チャネルが長手方向に開いており、すなわち、軸方向に流動の機会があり、上流及び下流の両方に流動が可能である。スクリューは、搬送要素、すなわち、機械軸に沿った複数の平行な経路、すなわち、チャネル間の行き来ができないことにより、十字方向に閉じられている。しかし、スクリューは、圧力発生能力を犠牲にして分配混合の機会を与える混練要素によって十字方向に聞くことができる。押出機は、真の効率的なミキサーとして機能するように設計することができる。共回転二軸スクリューは、互いにかみ合う位置で強制変位されたドラッグフローポンプである。

【 0 1 7 3 】

本発明の工程で導入される熱は、基本的に、せん断速度、すなわち、外部熱源（バレル加熱）から加える熱を必要に応じて補う機械的エネルギーによって制御される。纖維、ナノ粒子及び／又は他の充填材は、制御された方法で押出機に直接加えてよい。例えば、纖維は、予め混合される場合、高剪断逆回転スクリューによって破断されてもよい。しかし、共回転スクリューでは、纖維は、スクリューの端部で工程の後半に加えてよい。これにより、均質複合材としての複合パイプを一回の操作で製造する機会が開かれる。従つて、本発明の方法において、纖維、ナノ粒子及び／又は他の充填材は、スクリューの端部近くに加えてよい。これにより、これらの成分が他の成分と比較して剪断力に曝される時間が短縮される。

【 0 1 7 4 】

液体は、制御された手法で、例えば押出機の端部に加えることができる。真空は、スラリー又は他の液体として利用可能な成分を加えることができる特定のゾーンに適用することができる。例えば、二軸スクリュー押出機から押出物を押し出す前に溶媒を除去することができる。顔料、安定剤、追加の高性能ポリマー等は、潜在的に押出工程において連続して加えることも可能である。

【 0 1 7 5 】

10

20

30

40

50

本発明の方法で用いられる装置は、個々のスクリュー要素を再設計することによって、及び／又は、既存のスクリュー要素の周りを動かすことによって、スクリュー設計を容易に変更することができるので、異なる材料の処理に関して、及び、製造されたパイプの寸法に関して柔軟性がある。原則として、これは、異なるパイプ寸法に対して同じ押出機を、例えば、業界特有のすべてのパイプ寸法に用いられる同じ押出機出力（キログラム／時間；（kg / hr））で、用いることが可能であることを意味する。例えば、本発明の方法は、100 kg / hr 超、例えば、150 kg / hr 超、200 kg / hr 超、250 kg / hr 超、又は、300 kg / hr 超の押出機の出力で行うことができる。例えば、本発明の方法は、100 kg / hr ~ 500 kg / hr、150 kg / hr ~ 450 kg / hr、又は、200 kg / hr ~ 400 kg / hr の押出速度で行うことができる。パイプの寸法は、直径12.7 mm ~ 203 mm（1/2" ~ 8"）の範囲、例えば、直径12.7 mm ~ 101.6 mm（1/2" ~ 4"）の範囲であるのがよい。
10

【0176】

本発明の方法では、径12.7 mm（1/2"）のパイプは、約140 kg / hr の出力で、約30 m / min の押出速度で押し出すことができる。一方、径101.6 mm（4"）のパイプは、約2 m / min の速度で押出すことができる。

【0177】

本発明の方法では、押出は、約200 の温度で行うことができる。従って、本発明の方法で用いられる添加剤、例えば、光開始剤、及び／又は、助剤、及び／又は、酸化防止剤、及び／又は、ヒンダードアミン光安定剤、及び／又は、充填剤、及び／又は、加工助剤は、200 で発煙しないことが好ましい。
20

【0178】

光開始剤と適切なモノマー／オリゴマーUVラッカー配合物との組み合わせが紫外線に曝される場合に、UV硬化という用語は、通常、様々に商業的に確立され、かつ、周知の用途のための高性能の薄いコーティングを形成するために用いられる。本発明の方法は、高効率のマイクロ波によるUVランプ（例えば、フュージョン UV システムズ社（Fusion UV Systems）によって提供されるマイクロ波によるUVランプ）を用いることができる。本発明の方法においては、マイクロ波によるUVランプ、例えば、光開始剤及び必要に応じた助剤を組み合わせてPEXパイプ及びチューブを形成するためにポリエチレンの架橋を促進するUV放射線を与えるための高効率のマイクロ波によるUVランプを用いることができる。
30

【0179】

試験法

本発明のパイプは、当業者に知られている標準的な試験を用いてパラメータの数に関連して評価することができる。いくつかの好適な試験法が以下に記載され、他の好適な試験法は、「パイプの規格及び認証」という見出しの下で前に記載されている。関心のあるパラメータとしては、パイプによって搬送される飲料水中の残余に関するNSF61の要求事項、及び、耐塩素性に関するASTM F2023の要求事項が挙げられる。NSF61及びASTM F2023は、どちらも、その全体が参考用として本明細書に組み込まれるものとする。
40

【0180】

(A) 安定剤機能試験法

安定剤の機能試験は、酸化劣化に対する耐性の尺度であり、例えば、飲料水中の塩素による酸化劣化に関して、パイプ（例えば、PEXパイプ）の長期性能の指標を与える。

【0181】

酸化剤の存在下でパイプの安定性を試験する一つの方法は、酸化誘導時間（OIT）試験である。この試験では、パイプ材料の試料を示差走査熱量計（DSC）に入れ、酸素富化雰囲気中で200 の一定温度に保持する。ポリマー劣化の誘発時間を測定する。熱流の変化が観察されるまでの時間がより長い場合は、試料が酸化剤の存在下で相対的により
50

安定であることを示す。O I T 試験の試験方法は、A S T M D 3 8 9 5 であり、その全体が参照により本明細書に組み込まれる。

【 0 1 8 2 】

酸化抵抗を評価するためにパイプ試料に対して行われる別の試験は、酸化抵抗(O R)試験と呼ばれる。この試験は、A S T M F 2 0 2 3 に記載されており、その全体が参考用として本明細書に組み込まれるものとする。この試験は、塩素水をパイプに入れ、パイプが損なわれるまで、高い圧力及び温度のさまざまな組み合わせの下で行われる。パイプが損なわれるまでの時間が、温度及び圧力のさまざまな組み合わせの下で、パイプの寿命を推定するために用いられる。

【 0 1 8 3 】

加えて、その全体が参考用として本明細書に組み込まれるA S T M F 8 7 6 に記載されている別の試験は、「フープ応力安定剤試験」である。この試験は、長期間の高温条件に耐えるパイプ材の能力を実証するために行われ、A S T M F 8 7 6 の 7 . 1 0 節に記載されている。この方法は、特定のP E X 化合物の安定剤の機能は、化合物から作られたパイプの水圧試験によって検証されなければならないことを規定している。1 2 0 、 0 . 7 0 M P a のフープ応力で 3 0 0 0 h r 、又は、 1 1 0 、 0 . 7 0 M P a のフープ応力で 8 0 0 0 h r の間、6つのパイプ試料を連続的に試験している。この試験は、この規格の他の箇所に示された長時間の温度条件に耐えるか否かについて、特定の化合物の能力を実証するために用いられる。

【 0 1 8 4 】

A S T M F 8 7 6 フープ応力安定剤試験に従って試験を行ったところ、本発明のポリプロピレンパイプは、その規格を超え、1 2 , 5 0 0 時間を超えて、効果的に安定であることを実証した。試験を行ったパイプは、本発明の共回転二軸スクリュー法に従って製造した。試験を行ったパイプは、構造用ポリマーとしてポリエチレン、0 . 7 5 重量%の光開始剤、0 . 5 重量%のフェノール系酸化防止剤、0 . 1 5 重量%のH A L S 、及び、1 重量%のポリブタジエン助剤を含んでいた。これは、従来技術の方法及び異なる配合物を用いて製造した他のパイプについて以前に得られた結果よりも優れている。例えば、A S T M F 8 7 6 フープ応力安定剤試験に従って試験を行った場合、R A M 押出を用いて製造したポリエチレンパイプは、3 , 0 0 0 時間 ~ 3 , 5 0 0 時間、又は5 , 0 0 0 時間を超えて効果的に安定であることを実証した。

【 0 1 8 5 】

如何なる理論にも縛られることなく、この鍵となる性能パラメータの改善は、パイプ壁内の原料の改善された均質性及び分布に起因すると考えられる。この効果は、架橋ポリオレフィンパイプを形成するための光誘導架橋と組み合わせた共回転二軸スクリュー押出法に関連している。この特徴の組み合わせは、相乗効果を有すると考えられる。

【 0 1 8 6 】

(B) 残余試験法

本発明のパイプは、N S F 6 1 に示される試験法に従って試験を行った場合、表1に示すレベル以下の残余レベルを達成できた。

【 0 1 8 7 】

10

20

30

40

【表1】

飲料水配管からの残余の最大許容レベル

化学品名	CAS#	NSF TAC (MDW L)	EPA MCL	NSF S PAC (M AL)	NSF ST EL
ベンゼン	71-43-2	5 ppb	5 ppb	0.5 ppb	不検出
ベンゾフェノン	119-61-9	300 ppb		30 ppb	2000 ppb
ベンズヒドロール	91-01-0	50 ppb		50 ppb	50 ppb
p-ヒドロキシベン ゾフェノン	1137-42-4	10 ppb		10 ppb	10 ppb
p-ヒドロキシベン ズヒドロール	833-39-6		10 ppb		10 ppb
p-ホルミルベンゾ フェノン	20912-50-9	10 ppb		10 ppb	10 ppb

【0188】

本発明のパイプは、NSF 61に従って試験を行った場合、ベンゼンは5 ppb以下、ベンゾフェノンは30 ppb以下、ベンズヒドロールは50 ppb以下、p-ヒドロキシベンゾフェノンは10 ppb以下、p-ヒドロキシベンズヒドロールは10 ppb以下、p-ホルミルベンゾフェノンは10 ppb以下のレベルとすることができます。例えば、本発明のパイプは、NSF 61に従って試験を行った場合、ベンゾフェノン、ベンズヒドロール、p-ヒドロキシベンゾフェノン、p-ヒドロキシベンズヒドロール、及び、p-ホルミルベンゾフェノンのそれぞれは、10 ppb以下のレベルとすることができます。例えば、これらの化合物のそれぞれは、5 ppb未満のレベルとすることができます。例えば、本発明のパイプは、NSF 61に従って試験を行った場合、ベンゾフェノン及びp-ヒドロキシベンゾフェノンのそれぞれは、8 ppb未満、例えば、5 ppb未満のレベルとすることができる。

【0189】

(C) パイプ均質性試験法

パイプの均質性は、パイプ壁のポリマー材料中の添加物の分布を決定するために、FTIR顕微鏡によるチューブ断面の分析によって決定することができる。ポリマーパイプ壁の断面をレーザーを用いて薄く(約25 μmの厚さ)切断することにより、分析用の試料を調製する。次に、分析領域を突き止めかつ特定するために、この断片を、好適なFTIR顕微鏡、例えば、マッピングステージ及び一体型ビデオカメラを備えたNicolet iN10 FTIR顕微鏡、を用いて分析するためにKBr塩プレートに移す。各試料について、内壁及び外壁の両方を含むようにエリアマップが定められた。パイプ壁内の分析された添加物の分布を示すエリアマップを与えるために、データを、収集し、かつ処理した。

【0190】

この試験は、上記の方法に従って共回転二軸スクリュー押出機を用いて製造されたPEXパイプ、及び、RAM押出機によって押出された対応するPEX-aパイプについて行われた。パイプ均質性試験の結果は、酸化防止剤Irganox 1076及びヒンダードアミン光安定剤Cya sorb 3853の両方が、共回転二軸スクリュー押出機を用いて調製したPEXパイプにおいてより均質に分布していることが示された。

【0191】

(D) 架橋試験法

架橋度は、ASTM F876の7.9に記載の試験手順に従って測定することができる。この方法で試験を行った場合、本発明のパイプは、約60%～約90%、例えば、約

10

20

30

40

50

65%～約89%の架橋度を有することができる。例えば、架橋度は、約70%～約80%、例えば約70%～約75%と測定することができる。架橋度は、約73%、例えば、 $73 \pm 1\%$ 又は $73 \pm 0.5\%$ とすることができる。

【0192】

(E) 成分試験法

ポリマーパイプ中に存在する成分は、パイプの一部を採取し、パイプのその一部を制御された条件下で有機溶媒を用いて抽出し、GC/MSのような分析技術を用いて溶媒に抽出された化合物を分析する試験を行うことで評価することができる。

【0193】

有機抽出のための好適な手順は、以下の方法によって与えられる。1gのパイプ試料を2mLのキシレンに入れ、70°で24時間抽出する。その後、残りの固体パイプ試料を除去し（例えば、濾過により）、キシレン及びパイプ試料から抽出された成分を含む抽出物を得る。異なる量のパイプ試料が用いられる場合、キシレンの量は、パイプ試料の量に比例して変えることができる。

【0194】

次に、パイプから抽出された成分を標準的な方法を用いて決定するため、抽出物をGC/MSによって分析する。GC/MS分析の好適な標準的方法は、NSFインターナショナル規格／飲料水添加剤の米国規格 61-2011(2011年6月10日)（「NSF 61」）のB.7.4.2「ガスクロマトグラフィー／質量分光(GC/MS)分析」に記載され、更に、B14～B16頁の小見出しB.7.4.2.1～B.7.4.2.4で指定され、その内容は、参照用として本明細書に組み込まれるものとする。

【0195】

実施例

材料及び特性

【0196】

【表2】

実施例で用いたPE樹脂の基本特性

商品名	密度 (g/c c)	メルトフロー (g/10min)	融点 (°C)	DSC 結晶化度 (%)
BasellQ456	0.954	2.20	126.85	70.73
Basell Q 456B	0.954	3.00	127.01	69.52
Basell New Resin	0.952	6.50	124.00	66.32
Basell Q 471 (Germany)	0.952	10.00	124.56	63.35
Basell Q 471 (Iowa)	0.953	9.96	124.08	66.24
Borealis HE 1878	0.955	3.70	129.34	74.30
Borealis HE 1878 E	0.949	10.00	125.14	62.13
Borealis HE 2550	0.956	6.50	129.35	75.13
PE-RT Basell	0.947	12.40	123.53	66.12

【0197】

【表3】

P E樹脂の分子量及びその分布

商品名	重量平均分子量 M _w	数平均分子量 M _n	分子量分布 M _w /M _n
Basell Q 456	258245	33278	7.76
Basell Q 456B	244299	56576	4.32
Basell New Resin	146730	16434	8.92
Basell Q 471 (Germany)	165033	22434	7.37
Basell Q 471 (Iowa)	170760	26288	6.826
Borealis HE 1878	228760	24945	9.171
Borealis HE 1878 E	186580	34309	5.439
Borealis HE 2550	207212	37133	5.587
PE-RT Basell	180752	23164	7.804

10

【0198】

表2は、実施例で用いたP E樹脂、及び、密度、メルトフロー、融点、結晶化度を含むこれらの樹脂の特性を列挙する。表3は、P E樹脂の分子量及び分子量分布を示す。分子量及び分子量分布は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて決定した。

20

【0199】

実施例1. 直接注入

押出機への添加剤の直接注入の発想を試験するための試行が行われた。この構成は、12.7mm(1/2")チューブを形成するために27mm二軸スクリュー押出機、Witttiteギアポンプ、及び、スパイダー設計のダイヘッドが組み入れられた。次に、UV照射に曝すことによってチューブを架橋させた。加工助剤と共にH D P Eベース樹脂が、押出機の供給スロート部入口点を介して押出機に加えられた。他の全ての添加剤について、四つの成分(光開始剤、助剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤)の混合物を、均質な液体として予備混合し、上流側のバレルの一つに注入口を介して押出機に直接注入した。押出機への直接注入により、これらの成分をH D P E樹脂及び加工助剤と予備混合することが不要になった。これら四つの成分をH D P E樹脂及び加工助剤と混合することは、二軸スクリュー押出機内の混合要素で完全に行われた。

30

【0200】

全ての成分の予備混合と、押出機の供給スロート部を介してこの混合物を添加する最初の基本的な実験が行われた。パイプ配合物は以下の通りであった。

原料	W e i g h t %	
P E樹脂 : Basell Q 471	97.96	
光開始剤 : ベンゾフェノン	0.75	
助剤 : T A C	0.75	40
酸化防止剤 : Irganox 1010	0.4	
ヒンダードアミン光安定剤 : Chimassorb 944 LD	0.1	
加工助剤 : F X 9613	0.05	

【0201】

実験的な直接注入試行を行う場合、2重量%の液体添加剤の供給速度が決定されたので、その基本的な試行の場合と同じ割合の添加剤を得ることができた。H D P E及び加工助剤の供給速度も添加剤のこの2%の添加を考慮して変更された。これにより、パイプ製造の二つの方法の間で正確な比較を達成することができた。材料の導入に加えて、他の処理条件は両方の試行で同じであった。実験の試行は1時間実行され、全範囲をカバーするために試料が採取された。

50

【0202】

二つの試験の架橋レベル（CCL）は、以下の通りであった。基本的な試行で得られた平均CCLは約74%であった。直接注入の平均CCLは約78%であった。これは、有望な結果を示し、上記のCCLに基づいて、直接注入が用いられる場合、添加剤の分布がより均質であることを示している可能性がある。

【0203】

実際に、OIT値は、管理試料に対し実験試料の方が大きかったが、二つの供給方法を比較した破裂、熱、及び、OIT値は、非常に類似していた。これは、直接注入が用いられた場合、安定剤のより均質な分布が達成されたことの指標でもある。

【0204】

10

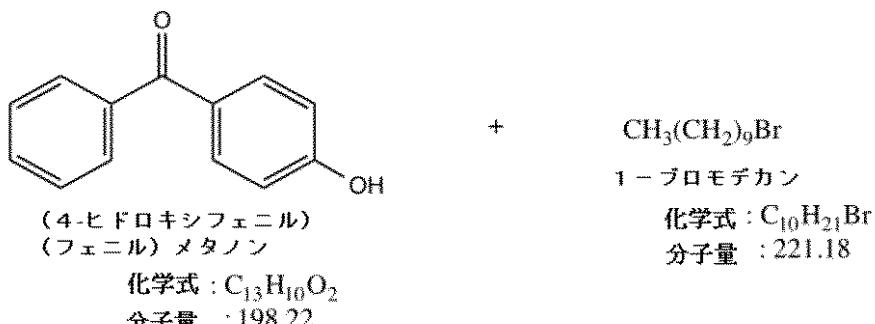
実施例2.4 - ベンゾフェノン誘導体の合成

反応スキーム1に従い、化合物[4-(デシルオキシ)フェニル](フェニル)メタノンを合成した。

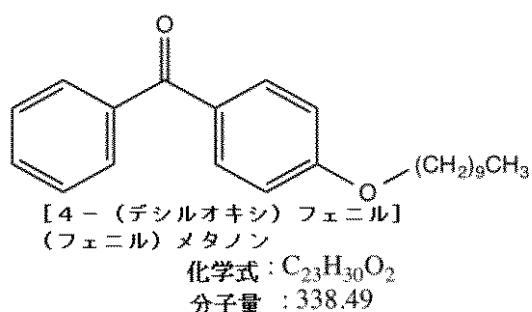
【0205】

反応スキーム1

【化20】



↓
 アセトン
 K_2CO_3
 18-Crown-6



【0206】

[4-(デシルオキシ)フェニル](フェニル)メタノンの合成に用いられる反応条件は、以下のステップを含む。

1. 4-ヒドロキシベンゾフェノン(125g)、アセトン(500mL)を1000mLの三つ口丸底フラスコに加えた。

10

20

30

40

50

2. 次に、全て室温で、炭酸カリウム(50 g)、続いて1-ブロモデカン(175 mL)を攪拌しながら加えた。

3. 触媒量の18-クラウン-6(クラウンエーテル)を加えた。

4. 次に、4-ヒドロキシベンゾフェノンの少なくとも90%(好ましくは100%)が消費されるまで、反応混合物を48時間還流した。これはガスクロマトグラフィー(GC)又は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)でアリコートを試験することによってモニターすることができる。

【0207】

次に、生成物を以下の手順により単離した。

1. ロータリーエバポレーター(rotovap)又は同等のものを用いてアセトンを蒸発させ、炭酸カリウム及び反応生成物を含む固体混合物を残す。 10

2. 攪拌しながら、固体混合物を含む丸底フラスコに500mLの脱イオン水を加え、炭酸カリウムを溶解し、デシルオキシベンゾフェノンを沈殿させる。

3. 固体白色生成物を濾過し、水、続いてメタノールで洗浄した。

4. 生成物を約700mLのエタノールで再結晶化させた。

5. 生成物は、ゆっくりと室温で沈殿するが、冷蔵庫が好ましい。

6. 所望の純度が達成されるまで再結晶ステップを繰り返す。生成物の純度は99.9%超であり、4-ヒドロキシベンゾフェノンは検出不能であった。

7. 真空オーブンで生成物を乾燥させた。

【0208】

20

次に、単離生成物の同一性は、NMR及びGC/MS分析によって確認された。GC/MSを用いて、単離生成物が99.9%超の純度を有することが確認された。

【0209】

反応スキーム1に例示される反応は、古典的な「ウィリアムソンのエーテル合成」のバージョンを表す。当業者ならば、他の4-アルコキシベンゾフェノン及び4,4'-ジ-アルコキシベンゾフェノンを合成するために、反応スキーム1を容易に適合することができる。例えば、他の及び種々のハロゲンアルカン、例えば、異なるアルキル鎖長を有するハロゲンアルカンを用いると、対応する4-アルコキシベンゾフェノン又は4,4'-ジ-アルコキシベンゾフェノンが生成するであろう。4位及び4'位の置換基は、それぞれ、異なる鎖長及び種々の基本的な分子組成を有することができることも明らかである。例えば、異なる臭素化試薬を出発物質として用いると、4位に異なる置換基を有する最終化合物が得られる。例えば、(4-ヒドロキシフェニル)(フェニル)メタノンの代わりにビス(4-ヒドロキシフェニル)メタノンを用いると、4,4'-ジ-アルコキシベンゾフェノンが得られる。 30

【0210】

最終化合物の単離及び精製に用いられる手順は、特定の化学構造に基づいて異なるであろう。特に、再結晶のための適切な溶媒又は溶媒混合物の選択は、当業者ならば理解しうるよう、合成された化合物の溶解度特性に依存する。

【0211】

実施例3. 4-置換及び4,4'-ビス置換ベンゾフェノン試験

40

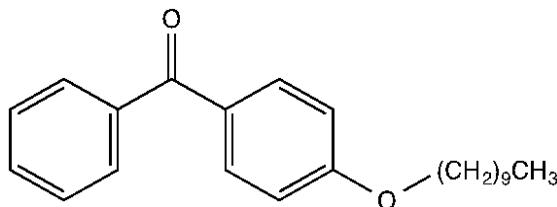
配合物1

光開始剤：4-デシルオキシベンゾフェノン(CAS# : 78392-97-9)

試験：P E = M F I 6.5、“4-デシルオキシ-BP”=0.93%、R i c o n
152=1.0%、C y a s o r b 3853=0.15%、I r g a n o x 10
76=0.5%

【0212】

【化21】



M w = 338.49 g / mol

M . p . = 56

C C L = 76% ; O K

	測定値	S T E L	T A C
N S F 61 : 4 - アルコキシ - B P = N D	3	3	
4 - アルコキシ - B H = N D	3	3	
4 - ヒドロキシ - B P = 7	10	10	
4 - ヒドロキシ - B H = 4	10	10	
ベンゼン = 4	5	5	

N S F 61 要求事項を満たしている。

【0213】

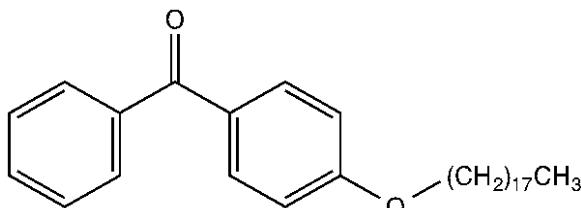
配合物2

光開始剤 : 4 - オクタデシルオキシベンゾフェノン (C A S # : 121191 - 25 - 1)

試験 : P E = M F I 6.5、4 - オクタデシルオキシ - B P = 1.24%、R i c o n 152 = 1.0%、C y a s o r b 3853 = 0.15%、I r g a n o x 1076 = 0.5%

【0214】

【化22】



M w = 450.71 g / mol

M . p . = 78

C C L = 77% ; O K

	測定値	S T E L	T A C
N S F 61 : 4 - アルコキシ - B P = N D	3	3	
4 - アルコキシ - B H = N D	3	3	
4 - ヒドロキシ - B P = 4	10	10	
4 - ヒドロキシ - B H = 4	10	10	
ベンゼン = 4	5	5	

N S F 61 要求事項を満たしている。

【0215】

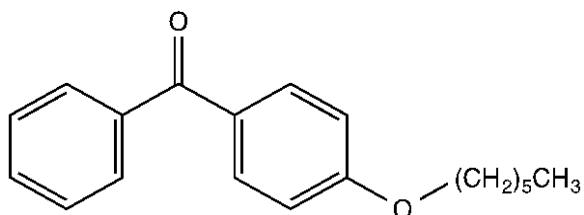
配合物3

光開始剤 : 4 - ヘキシリオキシベンゾフェノン (C A S # : 33707 - 56 - 1)

試験 : P E = M F I 6.5、4 - オクタデシルオキシ - B P = 1.24%、R i c o n 152 = 1.0%、C y a s o r b 3853 = 0.15%、I r g a n o x 1076 = 0.5%

【0216】

【化23】



M w = 282.38 g / mol

M . p . = 32

C C L = 76 %

10

	測定値	S T E L	T A C
N S F 61 : 4 - アルコキシ - B P = 11		3	3
4 - アルコキシ - B H = 64		3	3
4 - ヒドロキシ - B P = 3	10	10	10
4 - ヒドロキシ - B H = 4	10	10	10
ベンゼン =	5	5	5

N S F 61 S T E L 及び T A C 要求事項を満たしていない。

【0217】

配合物4

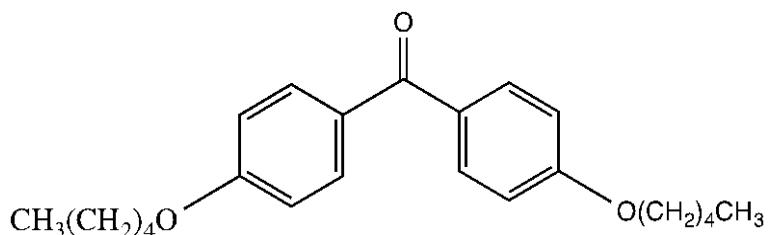
光開始剤 : 4 , 4 ' - ジ - ペンチルオキシベンゾフェノン (C A S # : 171900 - 78 - 0)

20

試験 : P E = M F I 6.5、4 , 4 ' - ジ - ペンチルオキシ - B P = 0.97%、R i c o n 152 = 1.0%、C y a s o r b 3853 = 0.15%、I r g a n o x 1076 = 0.5%

【0218】

【化24】



M w = 354.49 g / mol

C C L = 76 % ; O K

30

	測定値	S T E L	T A C
N S F 61 : 4 , 4 ' - ジ - アルコキシ - B P = N D	3	3	
4 , 4 ' - ジ - アルコキシ - B H = N D	3	3	
4 - ヒドロキシ - 4 '			
- ペンチルオキシ - B P = 8	3	3	
4 - ヒドロキシ - 4 '			
- ペンチルオキシ - B H = N D	3	3	
ベンゼン = N D	5	5	

40

4 - ヒドロキシ - 4 ' - ペンチルオキシ - B P は、光開始剤の合成に由来する不純物であると考えられ、パイプ配合物中で光開始剤の使用に先立ち除去することができる。

【0219】

配合物5

光開始剤 : 4 , 4 ' - ジ - ヘキシリオキシベンゾフェノン (C A S # : 1108157 - 34 - 1)

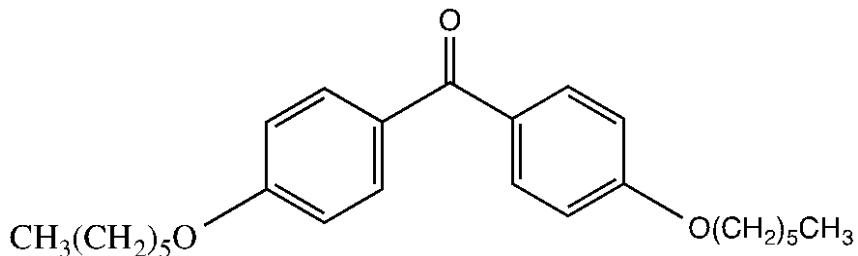
50

試験 : P E = M F I 6.5、4 , 4 ' - ジ - ヘキシリオキシ - B P = 1.0%、R i

c o n 1 5 2 = 1 . 0 % 、 C y a s o r b 3 8 5 3 = 0 . 1 5 % 、 I r g a n o x
1 0 7 6 = 0 . 5 %

【0220】

【化25】



10

M w = 3 8 2 . 5 4 g / m o l

M . p . = 1 0 4

C C L = 7 6 % ; O K

	測定値	S T E L	T A C
N S F 6 1 : 4 , 4 ' - ジ - アルコキシ - B P = N D	3	3	
4 , 4 ' - ジ - アルコキシ - B H = N D	3	3	
4 - ヒドロキシ - 4 '			
- ヘキシリオキシ - B P = 2 0	3	3	
4 - ヒドロキシ - 4 '			
- ヘキシリオキシ - B H = N D	3	3	
ベンゼン = N D	5	5	

20

4 - ヒドロキシ - 4 ' - ヘキシリオキシ - B P は、光開始剤の合成に由来する不純物であると考えられ、パイプ配合物中で光開始剤の使用に先立ち除去することができる。

【0221】

実施例4. パイプ配合物

配合物1

【0222】

【表4】

原料/化学化合物	CAS #	Mw	Wt. %
PE; MFI = 6.5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N/A	97.42
4 - デシルオキシベンゾフェノン (光開始剤)	78392-97-9	338.49	0.93
助剤 = ポリブタジエン(Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤 = Irganox 1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

30

C C L : 7 6 %

40

特記事項：透明なパイプ、気泡なし

4 - ヒドロキシベンズヒドロール : NSF 61 on day 17 = 4 ppb

4 - ヒドロキシベンゾフェノン : 7 ppb

ベンゼン : 4 ppb

【0223】

配合物2

【0224】

【表 5】

原料／化学化合物	CAS #	Mw	Wt. %
PE; MFI = 6.5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N/A	97.11
4-オクタデシルオキシベンゾフェノン (光開始剤)	78392-97-9	450.71	1.24
助剤=ポリブタジエン(Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤=Irganox 1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

10

C C L : 77 %

特記事項：透明なパイプ，気泡なし

4 - ヒドロキシベンズヒドロール : N S F 6 1 o n d a y 1 7 = 4 p p b

4 - ヒドロキシベンゾフェノン : 4 p p b

ベンゼン : 4 p p b

【0225】

配合物 3

【0226】

【表 6】

原料／化学化合物	CAS #	Mw	Wt. %
PE; MFI = 6.5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N/A	97.38
4, 4' -ジ-ペンチルオキシベンゾフ エノン (光開始剤)	171900-78-0	354.49	0.97
助剤=ポリブタジエン(Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤=Irganox 1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

20

30

C C L : 76 %

特記事項：透明なパイプ，気泡なし

4 , 4 ' - ジ - アルコキシベンズヒドロール : N S F 6 1 o n d a y 1 7 = N D

4 , 4 ' - ジ - アルコキシベンゾフェノン : N D

4 - ヒドロキシ - 4 ' - ペンチルオキシ - B P : 8

4 - ヒドロキシ - 4 ' - ペンチルオキシ - B H : N D

ベンゼン : N D

【0227】

配合物 4

【0228】

40

【表7】

原料／化学化合物	CAS #	Mw	Wt. %
PE; MFI = 6.5; Basell Q471 (Iowa)	25213-02-9	N/A	97.35
4, 4' -ジ-ヘキシルオキシベンゾフ エノン (光開始剤)	1108157-34-1	382.54	1.0
助剤=ポリブタジエン(Ricon 152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤=Irganox 1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

10

C C L : 76%

特記事項：透明なパイプ、気泡なし

4, 4' -ジ-アルコキシベンズヒドロール : N S F 6 1 o n d a y 1 7
= ND4, 4' -ジ-アルコキシベンゾフェノン : ND4 - ヒドロキシ - 4' - ペンチルオキシ - B P : 204 - ヒドロキシ - 4' - ペンチルオキシ - B H : NDベンゼン : ND

20

【0229】

実施例5. 線速度と押出機出力

パイプは、様々な寸法のパイプについて、本発明の方法に従って、共回転二軸スクリュー押出機で製造した。例示的な線速度及び押出機の出力は、以下の通りであった：

1 / 2 " パイプ : 3 0 m / m i n 、 1 4 2 k g / h r

1 " パイプ : 2 3 m / m i n 、 3 4 8 k g / h r

2 " パイプ : 6 . 5 m / m i n 、 3 4 2 k g / h r

4 " パイプ : 2 m / m i n 、 3 5 0 k g / h r

【0230】

これらは、RAM押出法の通常の出力と比較した場合、線速度 (m / min) 及び出力 (kg / hr) について10倍を超える増加を示している。

30

【符号の説明】

【0231】

2 押出供給スロート部

3 共回転二軸スクリュー押出機

4 ギアポンプ

5 ダイヘッド

6 高エネルギーUV照射ユニット

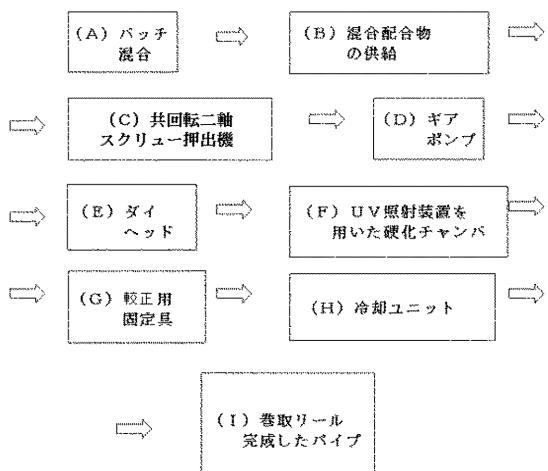
7 較正用固定具

8 冷却ユニット

9 コイラ

40

【図1】



【図2】

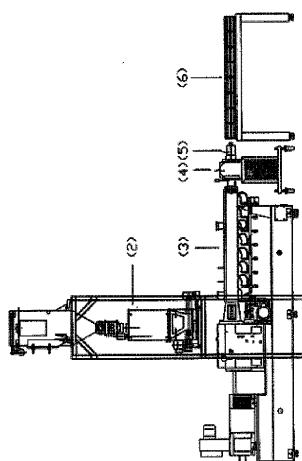


Fig. 2

【図3】

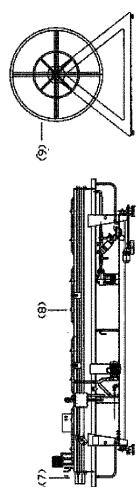


Fig. 3

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 K	5/3435 (2006.01)	C 0 8 K	5/3435
C 0 8 J	3/28 (2006.01)	C 0 8 J	3/28
C 0 8 J	3/24 (2006.01)	C 0 8 J	3/24
B 2 9 C	35/10 (2006.01)	B 2 9 C	35/10
B 2 9 K	23/00 (2006.01)	B 2 9 K	23:00
B 2 9 L	23/00 (2006.01)	B 2 9 L	23:00

(72)発明者 トッド メンセン

アメリカ合衆国 5 5 0 5 7 ミネソタ ノースフィールド ミードー ピュー ドライブ 7 2
0

審査官 山 崎 真奈

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0 0 4 9 0 8 5 4 (E P , A 1)

特開平0 3 - 2 8 7 6 3 2 (J P , A)

特表2 0 1 0 - 5 2 0 4 3 5 (J P , A)

特表2 0 0 2 - 5 4 4 3 4 4 (J P , A)

特開2 0 0 2 - 1 1 3 7 6 6 (J P , A)

特開2 0 0 2 - 3 4 8 4 7 9 (J P , A)

国際公開第2 0 1 0 / 1 3 8 8 1 6 (WO , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 6
C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
B 2 9 C	3 5 / 0 0	-	3 5 / 1 8
	4 7 / 0 0	-	4 7 / 9 6
F 1 6 L	9 / 0 0	-	1 1 / 2 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)			