

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6403230号
(P6403230)

(45) 発行日 平成30年10月10日 (2018. 10. 10)

(24) 登録日 平成30年9月21日 (2018. 9. 21)

(51) Int. Cl.	F I	
C08J 5/00 (2006.01)	C08J	5/00 CES
C08J 3/28 (2006.01)	C08J	3/28
F16L 9/127 (2006.01)	F16L	9/127
B29C 47/20 (2006.01)	B29C	47/20 Z
B29K 23/00 (2006.01)	B29K	23:00

請求項の数 29 (全 52 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-511006 (P2016-511006)
 (86) (22) 出願日 平成26年4月23日 (2014. 4. 23)
 (65) 公表番号 特表2016-518498 (P2016-518498A)
 (43) 公表日 平成28年6月23日 (2016. 6. 23)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/058218
 (87) 国際公開番号 W02014/177435
 (87) 国際公開日 平成26年11月6日 (2014. 11. 6)
 審査請求日 平成29年4月18日 (2017. 4. 18)
 (31) 優先権主張番号 61/819, 038
 (32) 優先日 平成25年5月3日 (2013. 5. 3)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 508236125
 ウポノール・イノベーション・エービー
 Uponor Innovation Ab
 スウェーデン国 SE-730 61 ヴ
 イスボ ボックス 101 ウポノール内
 (74) 代理人 100099634
 弁理士 平井 安雄
 (72) 発明者 エリクソン ヤン
 アメリカ合衆国 55044 ミネソタ州
 , レイクビル, ダイナミック ドライ
 ブ 16942

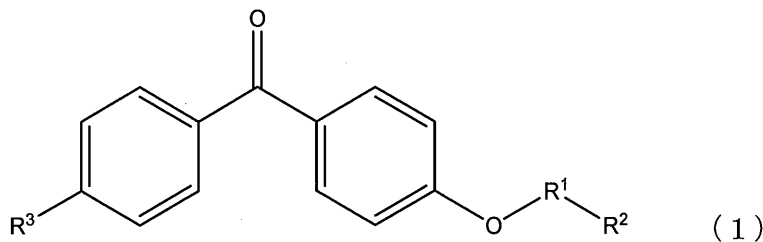
最終頁に続く

(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】

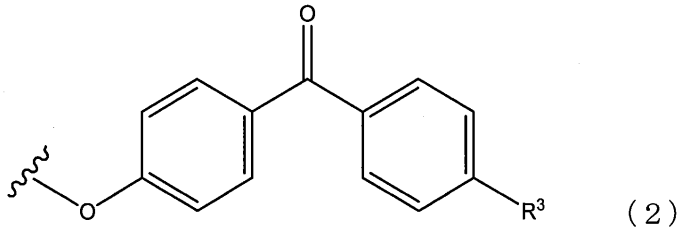
ポリオレフィン構造ポリマー、
 0.02 から 3 重量%の量の光開始剤、及び、
 0.01 から 2 重量%の量の捕捉剤、
 から成形される重合パイプであって、
 前記光開始剤は、下記化学式 1 で示される化合物であり、
 【化 1】



(但し、R¹ は、- (CH₂)_m (C=O) [O (CH₂)_n]_p O (C=O) (CH₂)_q -、- (C=O) (C₅ - C₂₄ アルキル)、及び、- (C=O) (C₅ - C₂₄ アルケニル) から選択され、

R² は、- H、- OH、- 八口、- (C₁ - C₄) アルキル、- (C₂ - C₄) アルケ

ニル及び、下記化学式 2 から選択され、
【化 2】



R³ は、-H、-H₂O、-OH、-(C₁-C₄)アルキル、-(C₂-C₄)アルケニル、-O(C₁-C₄)アルキル、及び、-O(C₂-C₄)アルケニルから選択され、

m は、0、1 又は 2 であり、

n は、2、3、4、5、6 であり、

p は、2 - 10 であり、

q は、0、1 又は 2 である。))

前記捕捉剤は、(C₆-C₃₀アルキル)NCO、OCN(C₆-C₃₀アルキル)NCO、シクロアルキルイソシアネート、多機能イソシアネート、オリゴマーイソシアネート及び重合イソシアネート、及び/又は、脂環式エポキシド、及び/又は、ナノ粒子から選択されるところの重合パイプ。

【請求項 2】

前記捕捉剤が、(C₆-C₃₀アルキル)NCO、OCN(C₆-C₃₀アルキル)NCO、シクロアルキルイソシアネート及び重合イソシアネートから選択された反応押出種である、請求項 1 のパイプ。

【請求項 3】

前記捕捉剤が、CH₃(CH₂)₁₆NCO である、請求項 1 のパイプ。

【請求項 4】

前記捕捉剤が、0.2 から 1 重量% 存在している、請求項 1 から 3 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 5】

R² が、化学式 2 である、請求項 1 から 4 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 6】

R² が、H であり、及び/又は、R³ が、H である、請求項 1 から 5 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 7】

R¹ が、-(CH₂)_m(C=O)[O(CH₂)_n]_pO(C=O)(CH₂)_q- 又は、-(C=O)(C₅-C₂₄アルキル) である、請求項 2 から 6 の何れか 1 つのパイプ。

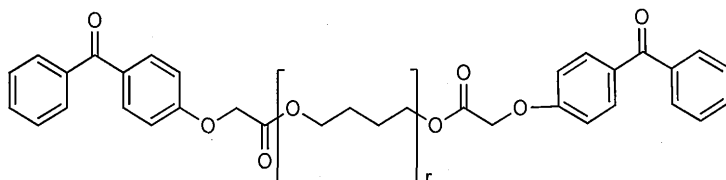
【請求項 8】

m 及び q の双方が 1 であり、n が 4 であり、p が 3 - 6 である、請求項 7 のパイプ。

【請求項 9】

前記光開始剤は、下記化学式で示される化合物である、請求項 1 から 5 の何れか 1 つのパイプ。

【化 3】



10

20

30

40

50

(但し、 r は、2 - 8 の範囲内である。)

【請求項 1 0】

前記光開始剤の量は、0.3 から 1.5 重量%である、請求項 1 から 9 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 1 1】

少なくとも 1 つの反応性の炭素 - 炭素二重結合を含む、0.02 から 10 重量%の量の架橋助剤、及び/又は、

0.1 から 1 重量%の量の酸化防止剤を更に含む、請求項 1 から 1 0 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 1 2】

前記架橋助剤が、アクリレート、ポリブタジエン、アリルエーテル、ビニルエーテル、及び、一価又は多価の不飽和油から選択され、又は、これらを含んでいる、請求項 1 1 のパイプ。

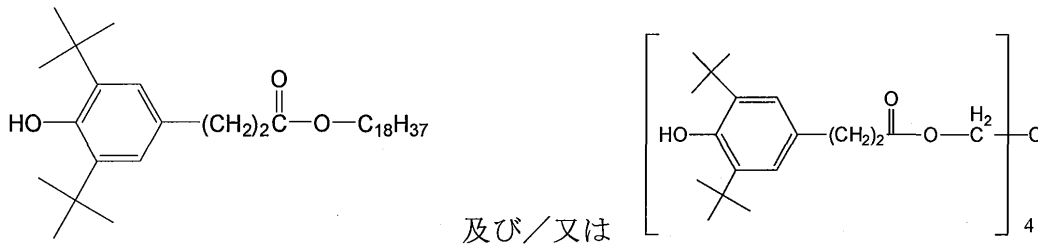
【請求項 1 3】

前記架橋助剤が、シアヌル酸トリアリル；ポリブタジエン；又は、トリメチロールプロパントリアセテートのうちの少なくとも 1 つを含んでいる、請求項 1 1 又は請求項 1 2 のパイプ。

【請求項 1 4】

前記酸化防止剤が、下記化学式で示される化合物を含んでいる、請求項 1 1 から 1 3 の何れか 1 つのパイプ。

【化 4】



【請求項 1 5】

0.05 から 1 重量%の量のヒンダードアミン系光安定剤を更に含む、請求項 1 から 1 4 の何れか 1 つのパイプ。

【請求項 1 6】

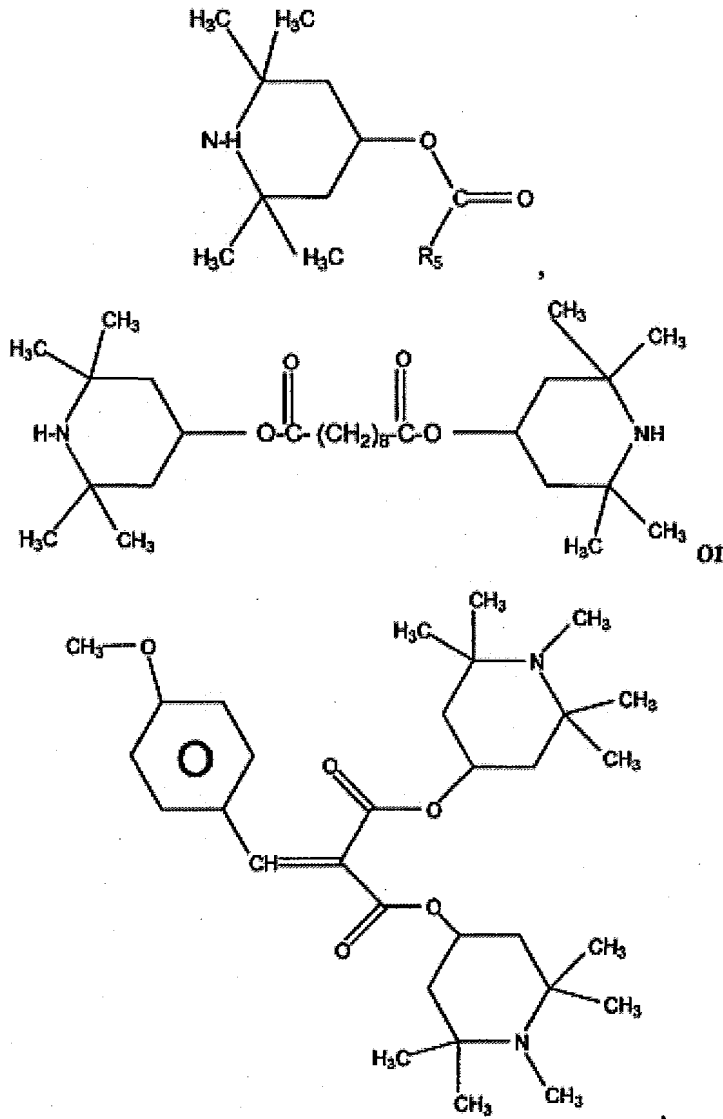
前記ヒンダードアミン系光安定剤が、下記化学式で示される化合物、キマソーブ (Chimisorb) 944LD、又はチヌビン (Tinuvin) 622 から選択される、請求項 1 5 のパイプ。

10

20

30

【化5】



10

20

30

(但し、 R^5 は、 $C_2 - C_{24}$ アルキル基である。)

【請求項17】

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、及びその混合物又はその共重合体から選択される、請求項1から16の何れか1つのパイプ。

【請求項18】

ポリオレフィン構造ポリマーが、少なくとも2のメルトフローインデックス(MFI)若しくは少なくとも5のメルトフローインデックスを有する高密度ポリエチレン(HDPE)であり、又は、これを含んでいる、請求項1から17の何れか1つのパイプ。

【請求項19】

前記パイプが、架橋パイプである、請求項1から18の何れか1つのパイプ。

40

【請求項20】

前記パイプが、

前記ポリオレフィン構造ポリマー、光開始剤及び捕捉剤を含む混合物を、共回転二重スクリューを有する押出機から押し出して、押し出しパイプを形成し、

前記押し出しパイプに紫外線を照射することによって、前記構造ポリマーを架橋することによって得ることが可能な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から19の何れか1つのパイプ。

【請求項21】

架橋度が、60から80%の範囲内である、請求項20のパイプ。

50

【請求項 2 2】

N S F 6 1 に従って試験した際に、以下の化合物の残留レベルが、以下の規定レベルである：

- ベンゼンが 5 p p b 以下であり、
- ベンゾフェノンが 3 0 p p b 以下であり、
- ベンズヒドロールが 5 0 p p b 以下であり、
- p - ヒドロキシベンゾフェノンが 1 0 p p b 以下であり、
- p - ヒドロキシベンズヒドロールが 1 0 p p b 以下であり、
- p - ホルミルベンゾフェノンが 1 0 p p b 以下である、

請求項 1 から 2 1 の何れか 1 つのパイプ。

10

【請求項 2 3】

混合物を、共回転二重スクリュウを有する押出機から押し出して、押し出しパイプを形成する工程と

前記押し出しパイプに紫外線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工程と

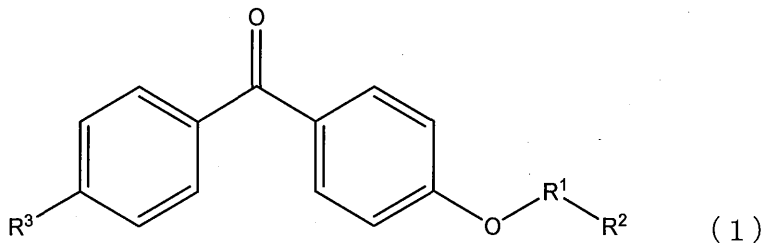
を含む、架橋ポリオレフィンパイプを製造する方法であって、

前記押し出しに係る混合物が、前記ポリオレフィン構造ポリマーと、0.02 から 3 重量%の量の光開始剤と、0.01 から 2 重量%の量の捕捉剤とを含み、

前記光開始剤は、下記化学式 1 で示される化合物であり、

【化 6】

20

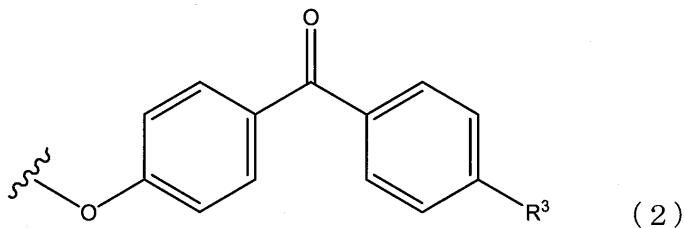


(但し、 R^1 は、 $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ 、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルキル)、及び、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルケニル) から選択され、

30

R^2 は、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-H$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル及び、下記化学式 2 から選択され、

【化 7】



40

R^3 は、 $-H$ 、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル、 $-O(C_1-C_4)$ アルキル、及び、 $-O(C_2-C_4)$ アルケニルから選択され、

m は、0、1 又は 2 であり、

n は、2、3、4、5、6 であり、

p は、2 - 10 であり、

q は、0、1 又は 2 である。))

前記捕捉剤は、 $(C_6-C_{30}$ アルキル)NCO、 $OCN(C_6-C_{30}$ アルキル)NCO、シクロアルキルイソシアネート、多機能イソシアネート、オリゴマーイソシアネー

50

ト及び重合イソシアネート、及びノ又は、脂環式エポキシド、及びノ又は、ナノ粒子から選択されるところの方法。

【請求項 2 4】

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、及びその混合物又はその共重合体から選択される、請求項 2 3 の方法。

【請求項 2 5】

前記捕捉剤が、請求項 2 から 4 の何れか 1 つに更に記載された、請求項 2 3 又は 2 4 の方法。

【請求項 2 6】

前記架橋ポリオレフィンパイプが、6 0 から 9 0 % の範囲内の架橋度を有している、請求項 2 3 から 2 5 の何れか 1 つの方法。 10

【請求項 2 7】

前記押しは、前記混合物を、前記押し機からギアポンプを介して通過させ、次いで、ダイヘッドを通過させることを含み、及びノ又は、照射後に、前記架橋ポリオレフィンパイプに、目盛り治具によって、目盛りが付けられる、請求項 2 3 から 2 6 の何れか 1 つの方法。

【請求項 2 8】

前記ポリオレフィン構造ポリマー及び少なくとも 1 つの成分が前記押し機に別々に注入され、

前記少なくとも 1 つの成分が、前記光開始剤、及び、使用する場合には、前記捕捉剤及びノ又は前記架橋助剤、及びノ又は、フェノール系酸化防止剤、及びノ又は、前記ヒンダードアミン系光安定剤から選択され、 20

前記ポリオレフィン構造ポリマー及び前記少なくとも 1 つの成分が、前記二重スクリュウを有する押し機の混合要素によって混合される、請求項 2 3 から 2 7 の何れか 1 つの方法。

【請求項 2 9】

前記押しは、1 0 0 k g / 時 よりも大きい押し出力で実施される、請求項 2 3 から 2 8 の何れか 1 つの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】 30

【0 0 0 1】

本発明は、重合パイプ、特に、パイプが、光開始剤を含む、押し加工されたポリオレフィンから形成される架橋ポリオレフィンを含むところの重合パイプに関するものである。本発明はまた、パイプが、捕捉剤、及びノ又は、架橋助剤、及び、安定剤（これを、架橋助剤及びノ又は安定剤パッケージと呼ぶ場合がある）をも含むところの重合パイプに関するものである。即ち、本発明は、ポリエチレン等のポリオレフィンポリマーの光誘起架橋と組み合わせて、共回転二重スクリュウを有する押し機を利用して、架橋ポリエチレン（PEX）パイプ及び管類を製造することによる、プラスチックパイプ及び管類の製造に関するものである。これらのパイプは、冷水（例えば、飲料の）又は温水用途に使用されることが意図されたものである。これらは、飲料水の輸送に関する現行規格のすべてを上回る 40

【背景技術】

【0 0 0 2】

ポリオレフィンポリマーから製造された押しパイプは、様々な産業上の用途に関してよく知られている。典型的なものとして、これらは、家庭用（例えば、飲料用）送水パイプ、ラジエータパイプ、床暖房パイプ、及び、造船等におけるこれらに類似した用途に使用されている。これらのパイプは、地域暖房パイプや、食品産業等におけるプロセスパイプとしても用いられている。他の用途としては、ガス状流体やスラリーの輸送である。

【0 0 0 3】

押しパイプに使用されるポリオレフィン、多くの場合には架橋される。何故ならば 50

、これにより様々な利益がもたらされるからである。これらの利益としては、これらに限定されるものではないが、携帯用の水に関する現在の規約や規格を満たすのに役立つところの耐酸化性を含む長期間に亘る安定性や、「記憶効果」を含む、搬入における柔軟性、等が挙げられる。架橋されたポリエチレン(PEX)は、通常、プラスチック製パイプに用いられる。数多くの異なった架橋の化学的性質や、処理技術を利用した数種類のPEXがある。様々な等級に係るPEXは、更に、様々な濃度及び結合での酸化防止剤及び/又は安定剤パッケージ等の他の添加剤を含んでいる。パイプ用のPEXの3つの公知の種類は、PEX-a、PEX-b、及び、PEX-cである。

【0004】

PEX-aプロセス(「エンゲル方法」(Engel Method))においては、架橋は、熱及び高圧の影響を受けて、過酸化物によって誘発される。その結果得られたPEX-a組成物は、炭素-炭素結合によって架橋されて、ポリマー網目構造を形成する。PEX-aの架橋は、PEX-bやPEX-cの初期の架橋プロセスとは対照的に、溶融段階で起こる。初期の反応とは、PEX-aの定義付けによって必要な要件であるように、過酸化水素の分解の際に、遊離基を生成することであり、その後、この遊離基は、PEポリマー鎖から水素を取り込む。この後者によって、新たな炭素ラジカルが与えられ、次いで、これらが隣接するPE鎖と結合して、安定した炭素-炭素結合、即ち、架橋を形成する。PEX-aに関して、均質で不変であると考えられる架橋により、実際の適用に関して70-90%の範囲内の架橋度(通常はCCLと呼ばれる)がもたらされる。架橋されたポリエチレン(PEX)管類に関するASTM国際標準、F876-10(2010年2月1日付きをもって承認済)に定義付けされたように、CCLに関する要件は、PEX-aに関して70%超である。従って、このPEX-aプロセスは、品質の良いパイプを製造するために使用される場合がある。

【0005】

PEX-bプロセスにおいては、架橋は、通常は、「サウナ雰囲気」において行われる所定の長期間に亘る回数での蒸気と熱とによって誘発される。最も一般的に使用される方法は、シオプラス(Sioplas)(2工程)法及びモノシル(Monosil)(1工程)法と呼ばれている。シオプラス法においては、パイプの押し出し前に、例えば、ビニルシラン等のシランがHDPE樹脂にグラフトされる。モノシル法においては、パイプの押し出し中に、シランがHDPE樹脂と混合される。架橋前工程において化学的に異なる両者の方法において、実際の架橋のための基本原理は実質的に同一であり、即ち、架橋が、二次的な後押し出しプロセス中に起き、これは、熱及び蒸気の組合せによって加速される。後者の組合せは、活性を有する試薬であり、これは、初期の加水分解及び縮合反応に含まれる。原理上は、押し出されたパイプは、温水及び水蒸気浴に曝される。PEX-aに対する根本的な相違は、PEX-bの場合は、結果的に得られた架橋が、炭素-炭素結合間ではなく、その代わりに、酸素-ケイ素共有結合(シロキサン「架橋」)が形成されることである。PEX-aと比較して、架橋度(CCL)は、PEX-bの場合(65-70%と)幾らか低く、架橋はそれほど不変ではない。

【0006】

PEX-cプロセスにおいては、架橋は、一般的には「低温」法と呼ばれている。このPEX-cプロセスにおいては、架橋プロセスを促進するために如何なる化学物質をも必要としないが、その代わりに、高エネルギー電子ビーム(EB)照射を利用して、水素を取り出すために必要な遊離基を生成し、次いで、架橋を生じさせるものである。高エネルギー電子ビームは、非選択的であり、即ち、化学結合が制御できない形で開裂される。後者の結果、目標とする反応、即ち、HDPEの架橋を伴った、副反応が生ずる。PEX-cの場合の架橋度は、多くの場合、70-75%の範囲内であり、あまりにも長時間に亘る露出により、製品が変色したり、脆くなったりする虞があるので、照射時間には注意する必要がある。幾らか困難な製品条件があるにも拘わらず、PEX-cは、長年にわたって首尾よく利用されてきている。

【0007】

他の利用可能な架橋プロセスは、紫外線（UV）硬化、即ち、例えば、ポリエチレン等のポリオレフィンポリマー、光開始剤、架橋助剤及び安定剤パッケージの組合せを含むパイプ成形素材を、UV照射に曝して、架橋されたポリマーを形成するところの光誘起架橋である。ポリエチレンを利用する場合には、最終製品はPEXパイプである。このプロセスにおいては、如何なる溶媒をも使用せず、揮発性を有する化学物質の放出も生じないので、UV硬化は、「グリーンな」環境に優しい技術であると一般的に考えられている。

【0008】

飲料用水用に使用されるすべての押出しパイプに伴って起こる1つの収容な課題は、ポリマーパイプマトリックスから様々な添加剤が浸出するという潜在的な問題である。開始剤、安定剤、架橋助剤、処理助剤、酸化防止剤等を含む様々な添加剤が、ポリマーマトリックスから徐々に浸出する虞があり、これらが現れて、パイプ内を流れる液体内容物を汚染する虞がある。このようなことは、このような用途に関して、長年にわたりパイプからの物質の浸出に関する許容安全レベルを数値化している、飲用水用及び産業用規格がある場合に特に問題である。これらの様々な添加剤は、パイプを製造する際、原材料であるポリマーを押出しするときにパイプの加工を促進し、そしてまた、完成したパイプの構造上の完全性や、耐老化性を確保するために、なくてはならないものである。同時に、これらの物質は、ポリマーマトリックスから徐々に浸出する虞があるため、これらの物質がまさに存在していることは、重大な課題である。

【0009】

飲料用水用にプラスチックパイプを用いることは、上述したように問題である。1つの困難な点は、適切な安定剤、又は、十分に長い期間にわたって安全性をもたらす安定剤を発見することが必要であることである。この安定性に関する1つの規格は、ASTM F2023規格による耐塩素性である。同時に、安定剤、酸化防止剤、光開始剤、架橋助剤及び他の添加剤は、最終パイプ製品中において、あまりにも高いレベルの残留物を生ぜしめてはならず、これらにより、飲料用水パイプに要求された規格（北アメリカにおいては、これは、NSF 61規格である）を満たすことはできない。しかしながら、我々は、特別な処理方法、即ち、本願において提案された新規な化学的方法と組み合わせられることによって、架橋されたポリエチレン（PEX）等の飲料用水用に用いられるプラスチックパイプに適用される現在の規格を満たし、これを超える架橋ポリオレフィンパイプを製造するところの、共回転二重スクリュウ技術と光誘起架橋との新規な組合せを知見した。

【0010】

一般的に、安定剤パッケージは、パイプが実用性を有することを確保するために必要である。しかしながら、これらの安定剤はまた、長年にわたって、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、通常は、1又は2以上の安定剤と溶解混合することによって実現される。ポリマーマトリックス中に低分子量安定剤が物理的に分散したものという表現が最も適切であるところの異相ポリマー/安定剤系がこのように形成される。市販された安定剤化合物の大部分は、非極性ホスト熱可塑性ポリマーの化学構造とは全く異なる化学構造を有している。従って、ポリオレフィンに有する様々な従来の安定剤の適合性は、一般的に乏しく、その結果、移行に至り、即ち、隣接した流体、液体、気体、又は個体物質と共に、ポリオレフィンの境界を越えて、混合された安定剤が浸出することになる。安定剤のこの減少により、ポリオレフィンの耐用年数が実質的に短くなる。更に重要なのは、飲料用水（携帯用の水）中への安定剤の移行は、消費者の予期できない、潜在的に毒性の効果をもたらすこともあることである。我々は、国際公開公報WO2010/138816A1に記載されたように、飲料用水用パイプの使用に適した安定剤パッケージをこれまでに開発した。

【0011】

安定剤の移行を研究するための方法は、パイプを熱湯に浸漬させ、次いで、酸化誘発時間（OIT）レベルを測定することを含んでおり、これにより、活性を有する安定剤がどのようにしてパイプ中に残るかについての指標が得られ、この安定剤が、パイプの壁からどのようにして容易に浸出することができたかが測定される。

【 0 0 1 2 】

同様に、パイプの内部において輸送される液体からの圧力に耐えられる直後の能力、及び、パイプの全体的な長期間にわたる性能を確保する能力の双方の意味で、パイプの構造上の完全性を確保するために、架橋剤等の添加剤が必要である。プラスチックパイプの長期間にわたる性能は、一般的には、(例えば、ヨーロッパにおいては)ISO 9080の規格補外法(SEM)又は(北アメリカにおいては)ASTM D 2837法を用いて評価される。これらの方法は、昇温下で圧力を加え、様々な異なる応力レベルで破裂するまでの時間を測定するという、パイプの試験を含んでいる。多くの研究努力が所謂、第3段階の破裂に向けられているが、これは、安定剤パッケージの効果がなくなったとき、又は、架橋度が不十分であるときに生じる。

10

【 0 0 1 3 】

欧州特許公報EP 0 490 854 B1は、熱湯用に意図されたパイプ等の架橋されたポリエチレンパイプを製造するために、紫外線照射と組み合わせて二重スクリュウを有する押出機を用いることを記載している。この文献は、ポリマー材料の高速プロセスを可能にするための、架橋を実現する特別な光開始剤を記載している。ポリエチレンに匹敵すると言われている一連のベンゾフェノン誘導体が開示されている。しかしながら、この文献は、ポリマーマトリックスからこれらの材料が浸出する問題について取り組んでいない。

【 0 0 1 4 】

欧州特許公報EP 0 490 854 B1のポリマー材料は、二重スクリュウを有する押出機を用いて調製することができる。しかしながら、この特許は、光開始剤の性質に関心を向けており、材料を混合し、これを押し出す能力以外の押出機の特徴については実際には何ら記載していない。この特許の請求項に記載された方法で実現可能なライン速度はまた、著しく遅く、1m/分又はそれ未満の範囲である。これは、商業的方法には理想的とは言えない。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

公知の押し出しパイプや、これらのパイプを製造する方法は、様々な制限を受け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、その特性を改善するための、新たな製造方法、及び/又は、化学成分の新たな組合せが必要である。

30

【 0 0 1 6 】

本発明の目的は、家庭用冷水及び又は温水用に用いることができるパイプを製造するための材料を提供することである。また、本発明の目的は、産業用パイプを製造するための材料を提供することである。本発明の目的は、添加成分のうちの1つ又は2以上が徐々に浸出することに耐えるパイプを製造することである。本発明の更に他の目的は、破裂強度、耐圧性、劣化、添加剤の徐々に生ずる浸出、退色、及び、耐塩素性のうちの1又は2以上の現行規格を満たし、又は、これを上回る、家庭用パイプを製造することである。本発明は、これらの目的の幾つか、又は、そのすべてを満たすものである。

【 課題を解決するための手段 】

40

【 0 0 1 7 】

本発明は、押し出しプラスチックパイプを製造するための方法に関するものであり、これは、市場で現時点に入手可能な現行製品に対して、化学残留物の浸出レベルを著しく減少させるといった利益を享受するものである。本発明はまた、現在入手可能なパイプの場合よりも更に大きな度合で、浸出に対して安定したパイプを提供するものである。本発明はまた、酸化的分解反応に対して、著しく増加したレベルで耐性を有するという利益を享受するパイプを提供するものである。これらのパイプは、優れたレベルの耐塩素性を示し、飲料水用の現在の要件を超えるものである。本発明の方法は、新規な共回転二重スクリュウを有する押出機を用いており、これは、以下に記載するように、飲料水用に用いられる現在の押し出しパイプに対し、化学残留物の浸出が非常に低いレベルである製品を結果的に

50

もたらすものである。また、新規な方法は、パイプの押し出しプロセスにおいて、極めて優れた材料の混合に起因して、優れた長期間にわたる性能を提供するものであり、これは、耐酸化性について重要であるところの、パイプマトリックスの最大限に改善された均質性をもたらすものである。

【0018】

好ましくは、本発明は、光開始剤と架橋助剤との組合せを利用するものであり、これらは、プロセスにおいて組み合わせられ、ポリオレフィンポリマー（例えば、ポリエチレン）の必要な架橋レベルを提供して、例えば、PEXパイプを製造する。これは、押し出しパイプからの成分の浸出レベルを著しく低いレベルに確保すると同時に、実現される。本発明は、完成品であるパイプにおいて優れた特性を保持し続ける一方で、使用される様々な成分の低レベル化を可能にするものである。

10

【0019】

NSF61の要件に関しては、開始剤を注意深く選択し、浸出レベルの低レベル化をもたらす捕捉剤を含ませる必要がある。本発明のこのようなパイプに関しては、酸化的分解反応に対する長期間にわたる抵抗性はあまり重要視しなくてもよい。

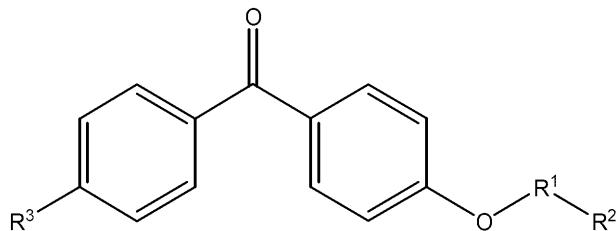
【0020】

従って、本発明の1つの態様は、ポリオレフィン構造ポリマー、0.02から3重量%の量の光開始剤、及び、0.01から2重量%の量の捕捉剤から成形される重合パイプであって、前記光開始剤は、下記化学式1で示される化合物であるところの重合パイプを提供するものである。

20

【0021】

【化1】



化学式(1)

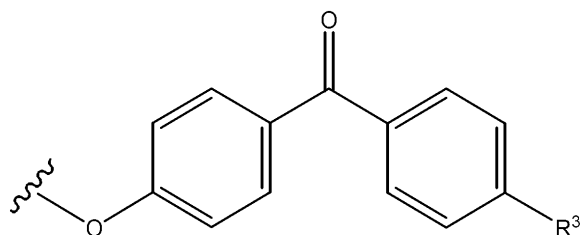
30

但し、 R^1 は、 $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ 、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルキル)、及び、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルケニル)から選択され、

R^2 は、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-$ ハロ、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル及び、下記化学式2から選択され、

【0022】

【化2】



化学式(2)

40

R^3 は、 $-H$ 、 $-$ ハロ、 $-OH$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル、 $-O(C_1-C_4)$ アルキル、及び、 $-O(C_2-C_4)$ アルケニルから選択され、

m は、0、1又は2であり、 n は、2、3、4、5、6であり、 p は、2-10であり

50

、qは0、1又は2である。

実施形態においては、この光開始剤の量は、0.2から3重量%であり、この捕捉剤の量は、0.1から2重量%である。

【0023】

しかしながら、他の用途においては、例えば、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場合には、耐酸化性が有効である場合がある。本発明のこの種のパイプは、例えば、ASTM F876の安定剤機能性試験で測定した場合に、長期間にわたる安定性を実証するものである。この種のパイプに関しては、浸出については問題ではなく、光開始剤、架橋助剤及び酸化防止剤を含むことが不可欠である。

【0024】

本発明の他の態様は、ポリオレフィン構造ポリマー、0.02から3重量%の量の光開始剤、0.02から10重量%の量の架橋助剤、及び、0.1から1重量%の量の酸化防止剤から成形される重合パイプであって、前記光開始剤が、ベンゾフェノン、4位に置換基を有するベンゾフェノン、及び、4位及び4'位に置換基を有するベンゾフェノンから選択され、前記架橋助剤が、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含んでいるところの重合パイプを提供するものである。実施形態においては、この光開始剤の量は、0.2から3重量%であり、この架橋助剤の量は、0.2から10重量%である。

【0025】

本発明のパイプは、浸出の低レベル化に関するNSF-61の要件、又は、ASTM F2023による長期間にわたる安定した耐塩素性に関する要件を満たすことができる。更に、本発明のパイプは、浸出の低レベル化に関するNSF-61の要件と、ASTM F2023による長期間にわたる安定した耐塩素性に関する要件の双方を満たすことができる

【0026】

慎重に検討した上で、共回転二重スクリュウを有する押出機を用いた結果、添加剤の浸出に対してより耐性を有するプラスチックパイプを押し出すための必要な条件を提供することができることを我々は知見した。加えて、本発明のパイプは、例えば、ASTM F876の安定剤機能性試験で測定した場合に、長期間にわたる安定性を実証するものである。更に、本発明の方法は、極めて効率的な製造条件下で、公知の方法に対し、非常に高いライン速度でPEXパイプの製造を可能にするものである。以下に記載するように、本発明の方法は、北アメリカにおいて、PEX管類に関するASTM F876に規定されているように、例えば、1/2インチ(1.27cm)パイプのような、安定した環状な押し出しパイプを製造し続ける一方で、少なくとも20m/分、例えば、30-60m/分の範囲内のライン速度で操業することが可能である。

【0027】

本発明の他の態様は、

混合物を、共回転二重スクリュウを有する押出機から押し出して、押し出しパイプを形成する工程と、

前記押し出しパイプに紫外線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工程と

を含む、架橋ポリオレフィンパイプを製造する方法であって、

前記押し出しに係る混合物が、前記ポリオレフィン構造ポリマーと、0.02から3重量%の量の光開始剤と、0.01から2重量%の量の捕捉剤とを含み、

前記光開始剤は、下記化学式1で示される化合物であるところの方法を提供するものである。

【0028】

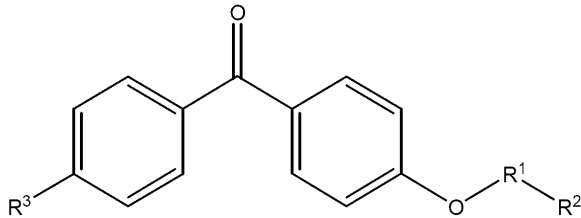
10

20

30

40

【化3】



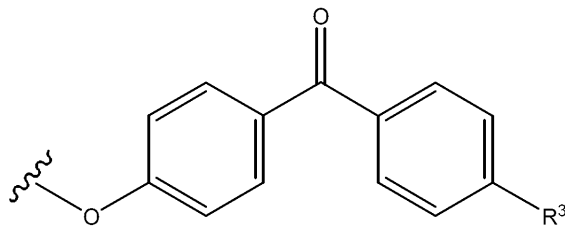
化学式(1)

但し、 R^1 は、 $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ 、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルキル)、及び、 $-(C=O)(C_5-C_{24}$ アルケニル) から選択され、

R^2 は、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-H$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル及び、下記化学式2から選択され、

【0029】

【化4】



化学式(2)

R^3 は、 $-H$ 、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル、 $-O(C_1-C_4)$ アルキル、及び、 $-O(C_2-C_4)$ アルケニルから選択され、

m は、 0 、 1 又は 2 であり、 n は、 2 、 3 、 4 、 5 、 6 であり、 p は、 $2-10$ であり、 q は 0 、 1 又は 2 である。

実施形態においては、この光開始剤の量は、 0.2 から 3 重量%であり、この捕捉剤の量は、 0.1 から 2 重量%である。

【0030】

本発明の更に他の態様は、

混合物を、共回転二重スクリュウを有する押出機から押し出して、押し出しパイプを形成する工程と、

前記押し出しパイプに紫外線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工程と

を含む、架橋ポリオレフィンパイプを製造する方法であって、

前記押し出しに係る混合物が、前記ポリオレフィン構造ポリマーと、 0.02 から 3 重量%の量の光開始剤と、 0.02 から 10 重量%の量の架橋助剤と、 0.1 から 1 重量%の量のフェノール系酸化防止剤とを含んでおり、

前記光開始剤が、ベンゾフェノン、4位に置換基を有するベンゾフェノン、及び、4位及び4'位に置換基を有するベンゾフェノンから選択され、前記架橋助剤が、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合を含んでいる

ところの方法を提供するものである。実施形態においては、この光開始剤の量は、 0.2 から 3 重量%であり、架橋助剤の量は 0.2 から 10 重量%である。

【0031】

本発明のパイプは、流体、例えば、飲料用水又は温水を輸送するために用いることが可能である。従って、本発明の他の態様は、水輸送システムにおける本発明のパイプの用途を提供するものである。他の実施態様は、温水輸送システムにおける本発明のパイプの用

途を提供している。

【図面の簡単な説明】

【0032】

【図1】本発明に係るパイプを製造するための方法を示すフローチャートである。

【図2】図1の工程2から6のプロセスを実行するために用いられる装置を示す直線図である。

【図3】図1の工程7から9のプロセスを実行するために用いられる装置を示す直線図である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

この明細書の発明の詳細な説明及び特許請求の範囲の全体を通して、「～からなる (comprise)」及び「～を含む (contain)」、並びに、これらの変化形は、「～を含むが、これに限定されるものではないことを意味するものであり、これらは、他の部分、添加剤、成分、整数、又は、工程を除外することを意図するものではなく、除外するものではない。この明細書の発明の詳細な説明及び特許請求の範囲の全体を通して、単数形は、文脈上他の意味に解すべき場合を除き、複数形を含むものとする。特に、不定冠詞を用いた場合には、本明細書の該当する部分は、文脈上他の意味に解すべき場合を除き、複数及び単数を意味すると考えていると理解すべきである。

【0034】

本発明の特定の態様、実施形態又は実施例に関して記載された特徴、整数、特性、化合物、化学的部分又は群は、矛盾しない限り、ここに記載された他の態様、実施形態又は実施例に適用可能であると解釈すべきである。本明細書（添付された特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）に記載された特徴のすべて、及び/又は、このように開示された方法又はプロセスの工程のすべては、このような特徴及び/又は工程の少なくとも幾つかが相互に排他的であるところの組合せを除き、如何なる組合せにおいて、組み合わせてもよいものとする。本発明は、上述した実施形態の詳細事項に限定されるものではない。本発明は、本明細書（添付された特許請求の範囲、要約書及び図面を含む）に開示された特徴のうちの、新規な1つ、又は、新規な組合せにまで及び、また、このように開示された方法又はプロセスの工程のうちの、新規な1つ、又は、新規な組合せにまで及ぶものとする。

【0035】

読者の注意は、本願に関する本明細書と共に提出され、又は、以前に提出され、そして、本明細書と共に公衆の閲覧に付されたすべての書類及び文書に向けられるものであり、これらの書類及び文書のすべての内容は、引用することにより、ここに組み入れられるものとする。

【0036】

誤解を避けるために、「発明の背景」という見出しの下に、本明細書に以前に開示された情報は、本発明に関連あるものであり、本発明の開示内容の一部として読み取られるべきであることをここに言明する。

【0037】

本発明の重合パイプは、様々な用途に使用され、例えば、携帯用の温水及び/又は冷水、放熱床暖房用水又は廃水の輸送に使用されることはもとより、火災用スプリンクラー、食品産業等の様々な産業におけるプロセスパイプにおいて使用され、ガスやスラリー等の、水以外の他の流体を輸送するため等、他の用途に使用される。ある実施形態において、これらの重合パイプとしては、基礎パイプが挙げられ、これは、この基礎パイプは上に設けられた1又は2以上の層を有している。重合基礎パイプ上に設けられる様々な層は、「被覆パイプのための方法及び組成物」という題名の米国特許出願第2010/0084037号に記載されており、その内容全体を引用することにより、ここに組み入れるものとする。他の実施形態においては、重合パイプとして、基礎パイプが挙げられるが、これは、この基礎パイプ上に層を有しておらず、即ち、このパイプは、単一の層（即ち、一層）のみから構成されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

パイプ規格及び認定

本願による発明の開示において引用したパイプ規格及び規格試験方法は、以下の通りである：

架橋ポリエチレン（PEX）管類に関するASTM国際規格、F 8 7 6 - 1 0（2010年2月1日認証）（「ASTM F 8 7 6」）；

架橋ポリエチレン（PEX）管類及びシステムの塩素温水に対する耐酸化性を評価するためのASTM国際規格試験方法、F 2 0 2 3 - 1 0（2010年8月1日認証）（「ASTM F 2 0 2 3」）；

熱可塑性パイプ材料のための静水圧基準又は熱可塑性パイプ製品のための圧力設計基準を獲得するためのASTM国際規格試験方法、D 2 8 3 7 - 1 1（2011年4月1日認証）（「ASTM D 2 8 3 7」）；

示差走査熱量測定によるポリオレフィンの酸化的誘導時間に関するASTM国際規格試験方法、D 3 8 5 9 - 9 8（1998年7月10日認証）（「ASTM D 3 8 9 5」）；

飲料水の添加剤に関するNSF国際規格／米国標準規格、6 1 - 2 0 1 1（2011年6月10日）（「NSF - 6 1」）；及び、

EN ISO 1 5 8 7 5

これらの規格のすべての内容を引用することにより、ここに組み入れるものとする。

【 0 0 3 9 】

ここで引用した様々な試験は、業界において公知の規格であり、当業者にとって利用可能なものである。従って、我々は、簡略にするために、これらについて単に簡単に説明するのみとする。しかしながら、これらの規格の内容は、本発明に係るパイプが、これらの規格の要件を満たし、又は、これらを超えている限りにおいて、本発明の欠くことのできない部分を形成するものである。よって、これらの基準の内容を、引用することにより、本発明の開示中に組み入れるものとする。

【 0 0 4 0 】

現在では、北アメリカにおけるPEX管類は、7 3 . 4 ° F（2 3 ° C）の温度で、1 6 0 ポンド・平方インチ（p s i）の圧力、1 8 0 ° F（8 2 . 2 ° C）の温度で、1 8 0 ポンド・平方インチ（p s i）の圧力、及び、2 0 0 ° F（9 3 . 3 ° C）の温度で、8 0 ポンド・平方インチ（p s i）の圧力という、温度及び圧力範囲に関する要件を満たす必要がある。PEXパイプ及び管類に関する付加的な性能特性及び要件は、ASTM F 8 6 7 に規定されている。

【 0 0 4 1 】

（北アメリカにおける）ASTM F 8 7 6 及び（ヨーロッパにおける）EN ISO 1 5 8 7 5 があるが、これらのそれぞれについて、如何なるパイプも、商品の発送前に、これらの規格に従ったすべてに必要な試験に合格しなければならない。最も時間がかかり、困難な要件について特に以下に記載する。

【 0 0 4 2 】

NSF / P P I による温度 / 圧力評価に関しては、パイプが、損傷がない状態で、2 0 0 0 時間の試験に合格した場合にのみ、（北アメリカに関して）認証される。この試験は、高温及び高圧で行われる。一般的に、パイプがこの条件について合格した場合、欠陥があってはならないが、このパイプは、1 6 0 0 0 時間の間依然として完全な状態で合格する必要がある。

【 0 0 4 3 】

耐塩素性については、ASTM F 2 0 2 3 により測定され、約 1 2 - 1 5 か月の完全な状態についての試験が必要である。

【 0 0 4 4 】

安定性の基準についての定性的な測定については、ASTM D 3 8 9 5 に従って実行される酸化的誘導時間（O I T）試験によって行う場合がある。

【 0 0 4 5 】

10

20

30

40

50

消費者向け製品を製造するためにポリマーが用いられるところの用途に関しては、一般的には、特定の添加剤が必要である。例えば、飲料用水用のパイプは、一般的に、製造方法に拘わらず、最終パイプ組成物の一部としての、安定剤、酸化防止剤、架橋剤、プロセス添加材等を含んでいる。これらの添加剤は、一般的には、所望の物理的特性を有するパイプ、即ち、ASTM F 876 及び/又は EN ISO 15875 の要件を満たすパイプを提供するために必要である。しかしながら、これらの添加剤は、一般に、最終的な化学製品のパイプから浸出しやすい。しかしながら、化学物質がパイプ中に浸出していることは好ましいことではない。加えて、特定の用途の場合には、浸出する化学物質のレベルについて定められた限界値がある。例えば、NSF 61 は、飲料用水用のパイプについての化学物質の浸出についての限界値を定めている。

10

【0046】

NSF 61 は、衛生についての要件に関するものであり、最終製品のパイプから浸出する化学物質を減少させる必要性に関するものである。北アメリカにおける飲料用水パイプは、NSF 61 による試験に合格しなければならない。この試験の目的は、パイプ内の水質が、その水の中に浸出した化学物質によって危険に曝されていないことを消費者に確信させるためのものである。この試験を行うために、1) 一点試験、2) 21日多点試験、及び、3) 107日多点試験という3つの方法がある。これらの3つの試験のすべてが、24時間毎に、パイプ内の水を長期間にわたって交換することを含んでいる。一点試験については、17日目の水抽出物のみが試験される。多点試験については、数日目の水抽出物を分析し、次いで、これによって得られたデータを用いて、減衰曲線を形成する。

20

【0047】

これらの水抽出物は、質量選択検出器を備えたガスクロマトグラフ(GC/MS)によって分析される。必要とみなされれば、他の分析技術も用いられる。分析用サンプルを採取するより23時間前に、これらのサンプルのうちの幾つかを、30分の間82°Cで加熱する。次いで、加熱された抽出物は、EPA 624法を用いて、揮発性化合物について、GC/MSによって分析される。これらのサンプルのうちの残りは、常温の状態に置かれ、次いで、EPA 524法を用いて、揮発性化合物について、GC/MSによって分析される。

【0048】

多点試験に合格するためには、水中で抽出されたすべての化学物質の濃度が、17日目の短期暴露限度(STEL)及び107日目の総許容濃度(TAC)よりも低く低下していなければならない。一点試験の場合には、STEL及びTACの双方が、17日目に満たされなければならない。

30

【0049】

最近の数年まで、NSF 61の許容限度は一般的にppmの範囲であったが、要件が非常に厳しくなってからは、例えば、現状のNSF規格における多くの化合物について、許容限度はppbの範囲で規定されている。

【0050】

架橋度については、ASTM F 876からの下記の引用事項に従って定量化される：
「6.8 7.9項に従って試験した際の架橋度 PEX管類の材料についての架橋度は、65から89%までの範囲内とすべきである。用いる方法に応じて、以下の百分率による最小架橋値を実現しなければならない：過氧化物(PEX-a)により70%、アゾ化合物により65%、電子ビーム(PEX-c)により65%、又は、シラン化合物(PEX-b)により65%。」

40

理想的には、パイプは、規格に従った高い、即ち、少なくとも50%(好ましくは、少なくとも65%)のレベルの架橋を有しているべきである。しかしながら、ある用途においては、これよりも低い架橋度が許容される場合がある。

【0051】

本発明はまた、例えば、73%という、架橋の規定目標レベルを常に満たす押出しパイプを製造するものであり、重要なことは、我々は、与えられた処方について、約73±0

50

、5%というこのレベルで架橋のレベルを維持することができることを我々は知見したことである。従来技術による押出しプロセスにおいては、この変化率は、少なくとも3%から5%までであるが、これを何倍も高くすることができる。

【0052】

本発明は、高いCCL、即ち、少なくとも65%（例えば、少なくとも70%）のCCLを一貫して均質に有して、ASTM F876の規格を満足し、又は、これを超えることができるパイプを製造する方法を提供するものである。本発明のパイプは、残留物についてのNSF 61の規格を満たすことができる。本発明のパイプは、高いCCLを有することができる、残留物についてのNSF 61の規格も満たすことができる。

【0053】

定義

本願の開示に係る発明を一層よく記載し、本願の開示に係る発明の実施において、当業者の実施を案内するために、用語及び方法について以下の説明を行うものである。

【0054】

ここにおいて用いられた用語「アルキル」、「 $C_1 - C_{10}$ アルキル」及び「 $C_x - C_y$ アルキル」（但し、 x は、1以上、10未満であり、 y は、10を超える数である）とは、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岐鎖アルキル部分についての言及を含むものとする。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*-又は*tert*-ブチル）、ペンチル、ヘキシル等についての言及を含むものとする。特に、アルキルは、「 $C_1 - C_6$ アルキル」、即ち、1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有するアルキル、又は、「 $C_1 - C_4$ アルキル」、即ち、1、2、3又は4個の炭素原子を有するアルキルであってもよい。用語「低アルキル」とは、1、2、3又は4個の炭素原子を有するアルキル基についての言及を含むものとする。

【0055】

ここにおいて用いられた用語「アルケニル」、「 $C_2 - C_{10}$ アルケニル」及び「 $C_x - C_y$ アルケニル」（但し、 x は、2以上、10未満であり、 y は、10を超える数である）とは、例えば、2、3、4、5、6、7、8、9又は10個の炭素原子を有し、場合によっては、更に、E型又はZ型立体化学構造の少なくとも1つの二重結合を有する直鎖又は分岐鎖アルキル部分についての言及を含むものとする。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、1-ヘキセニル、2-ヘキセニル、3-ヘキセニル等についての言及を含むものとする。特に、アルケニルは、「 $C_2 - C_6$ アルケニル」、即ち、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有するアルケニル、又は、「 $C_2 - C_4$ アルケニル」、即ち、2、3又は4個の炭素原子を有するアルケニルであってもよい。用語「低アルケニル」とは、2、3又は4個の炭素原子を有するアルケニル基についての言及を含むものとする。

【0056】

ここにおいて用いられた用語「シクロアルキル」とは、単一の連鎖中に2、3、4、5、6、7又は8個の1炭素原子を有する脂環式部分についての言及を含むものとする。シクロアルキルエポキシドを生成するように、エポキシド等の官能基を有するものでもよい。この種の基は、2つの縮合環を有する場合がある。このシクロアルキルは、シクロアルキルイソシアネートを生成するように、イソシアネート等の官能基を有するものでもよい。又は、この基は、2以上がエポキシドと官能化されたところの架橋又は多環系であってもよい。例えば、架橋又は多環系は、双方がエポキシドと官能化された2つの環を有しているもよい。多くの場合は、シクロアルキル基は、単環である。この用語シクロアルキルとは、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボニル、ピシクロ[2.2.2]オクチル等の基についての言及を含むものとする。

【0057】

ここにおいて用いられた用語「アルコキシ」及び「 $C_1 - C_{10}$ アルコキシ」は、アルキルが、直鎖又は分岐鎖であり、1、2、3、4、5又は6個の炭素原子を有するところ

10

20

30

40

50

の - O - アルキルについての言及を含むものとする。複数の実施形態のうちの 1 つのクラスにおいては、アルコキシは、1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有している。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、ヘキソキシ等についての言及を含むものとする。用語「低アルコキシ」とは、1、2、3 又は 4 個の炭素原子を有するアルコキシ基についての言及を含むものとする。

【0058】

ここにおいて用いられた用語「ハロ」又は「ハロゲン」は、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素についての言及を含むものとする。複数の実施形態のうち特定のクラスにおいては、ハロゲンは、フッ素又は塩素であり、そのうちフッ素がより多く見られる。

10

【0059】

化合物、部分、プロセス又は製品が、「場合により」特徴を有すると記載されている場合には、この開示に係る発明は、その特徴を有するこれらの化合物、部分、プロセス又は製品を含み、そしてまた、その特徴を有しないこれらの化合物、部分、プロセス又は製品を含むものとする。従って、ある部分が「場合により置換されている」と記載されている場合には、この開示に係る発明は、置換されていない部分と、置換された部分とを含む。

【0060】

2 又は 3 以上の部分が、原子又は族のリストから「独立して」又は「それぞれ独立して」選択されると記載されている場合には、これは、これらの部分は、同一でもよく、又は、異なってもよいことを意味する。従って、各々の部分の同一性は、1 又は 2 以上の他の部分の同一性から独立している。

20

【0061】

用語「CCL」とは、多くの場合に、百分率として表現された架橋密度をいう。本明細書の特許請求の範囲及び発明の詳細な説明全体を通して、「架橋度」、「架橋のレベル」及び「架橋密度」又はこれに類する句は、CCLを意味する。

【0062】

パイプ

本明細書において、別段の指示がない限り、重量%の量の特定の成分(例えば、ポリオレフィン構造ポリマー、光開始剤、押出し反応種、架橋助剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤又は何らかの任意の添加物)についての言及は、現存するパイプの層の総重量に対するその重量の百分率として、その成分について言及するものである。

30

【0063】

本発明の重合パイプは、ポリオレフィン構造ポリマーを含んでいる。この構造ポリマーは、ポリエチレン(PE)であってもよいが、当業者であれば、ポリエチレンの代わりに、他の様々な構造ポリマーを用いてもよいことは理解できることである。例えば、この構造ポリマーは、PE(例えば、高温耐性のポリエチレン、即ち、PE-RT)、ポリプロピレン(PP)、ポリブチレン(PB);その共重合体;ポリ(エチレン-無水マレイン酸共重合体)等のポリオレフィン共重合体;)その他のポリマーであってもよい。例えば、この構造ポリマーは、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、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、並びに、相互のその異性体及び他の不飽和モノマーの異性体であってもよい。上述したポリマーの何れかの重合モノマーのブロック共重合体及びポリマーブレンドも含まれる。

40

この重合パイプは、少なくとも85重量%のポリオレフィン構造ポリマー、少なくとも90重量%のポリオレフィン構造ポリマー、又は、少なくとも95重量%のポリオレフィン構造ポリマーを含んでいてもよい。

【0064】

本発明において使用される好ましい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、及び、その混合物を含んでいる。

【0065】

50

ポリエチレン (P E) は、大半はその密度及び分岐に基づいて、幾つかの異なるカテゴリーに分類される。その最終製品の性能及び機械的特性は、分岐の程度及びタイプ、結晶化度、密度、及び、分子量並びにその分布等の変数に大いに依存する。上述したように、P E X パイプは、高密度ポリエチレン (P E) よりも群を抜いて最も一般的に製造されるものであるが、本発明は、何らかのタイプのポリオレフィン又はポリエチレンが、以下のものに限定されるものではないが、低密度ポリエチレン (L D P E) , 中密度ポリエチレン (M D P E) , P E 1 0 0 , P E 8 0 , P E - R T 等級のもの、及び、超高分子量ポリエチレン (U H M W P E) 等の単層又は複数層のプラスチックパイプ、又は、その組合せの製造に用いられる場合に適用可能である。本発明にパイプに使用することが可能な市販の P E の例としては、バセル (B a s e l l) Q 4 5 6、バセル Q 4 5 6 B、バセル ニューレジン (N e w R e s i n) , バセル Q 4 7 1 , (これらの3つのすべては、米国、アイオワ州、クリントン、ライオンデル バセル社 (L y o n d e l l B a s e l l C o m p a n y) , イクイスター化学 (E q u i s t a r C h e m i c a l s) L P から入手可能である)、ボレアリス (B o r e a l i s) H E 1 8 7 8、ボレアリス H E 1 8 7 8 E、ボレアリス H E 2 5 5 0 (これらの3つのすべては、ボレアリス A G から入手可能である) が挙げられる。

10

【 0 0 6 6 】

本発明の重合パイプは、ポリオレフィン構造ポリマーとしての架橋されたポリエチレン (P E X) を含んでいてもよく、この場合には、このパイプは、P E X パイプであってもよい。このようなパイプにおける構造ポリマーは、好ましくは、紫外線照射の作用によって架橋された、ここに記載した様々なポリエチレンの何れかを含んでいてもよく、又は、それのみで構成されてもよい。

20

【 0 0 6 7 】

本発明のパイプは、パイプ、例えば、23 ° C (7 3 . 4 ° F) の温度で、160 ポンド・平方インチ (p s i) の圧力、及び、93 . 3 ° C (2 0 0 ° F) の温度で、80 ポンド・平方インチ (p s i) の圧力という、温度及び圧力範囲に関する要件を満たす P E x パイプであってもよい。破裂最小範囲は、23 ° C (7 3 . 4 ° F) の温度で、475 ポンド・平方インチ (p s i) (5 / 8 インチ以上) である。本発明の P E x パイプはまた、2010年2月1日に認証された、A S T M 国際規格、F 8 7 6 - 1 0 に規定された負荷的な性能特性及び要件を満たすものであり、その規格のすべての内容は、引用することにより、組み入れられるものとする。

30

【 0 0 6 8 】

本発明の重合パイプは、光開始剤、例えば、1又は2以上の光開始剤、例えば、少なくとも1、少なくとも2、少なくとも3、少なくとも4又は少なくとも5のここに定義された光開始剤を含んでいてもよい。この光開始剤は、0 . 0 2 から3重量%の量、例えば、0 . 2 から3重量%の量で存在していてもよく、例えば、この光開始剤は、0 . 2 から2 . 5重量%、又は、0 . 2 から2重量%の量で存在していてもよい。例えば、この光開始剤は、0 . 3 から1 . 5重量%、0 . 4 から1 . 2重量%、又は、0 . 4 から1重量%、例えば、約0 . 5重量%、約0 . 7 5重量%又は約1重量%の量で存在していてもよい。

40

【 0 0 6 9 】

この光開始剤は、ポリオレフィン構造ポリマーの架橋において重要な役割を有している。この光開始剤は、「2型遊離基光開始剤」のクラスから選択されてもよい。2型光開始剤の例としては、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、カンファキノン、ベンジル、並びに、ジベンゾスベレノンが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

2型光開始剤は、励起状態のこの光開始剤が通常、二次分子 (開始助剤) と相互に作用して、遊離基を生成する場合に、二分子反応を受ける。また、この励起状態によって、周囲を取り巻くポリマーマトリックスから、例えば、ポリエチレンポリマー骨格から水素を取り除いて、これが本発明において関連がある必要な架橋を誘発する。

50

【0071】

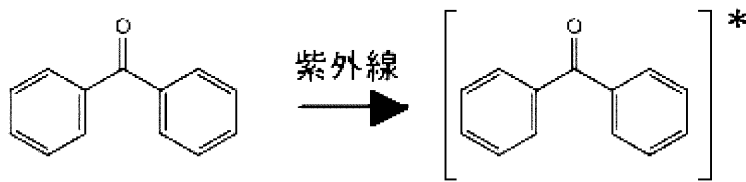
この光開始剤は、ベンゾフェノン又はベンゾフェノン誘導体であってもよい。例えば、この光開始剤は、ベンゾフェノン、4位に置換基を有するベンゾフェノン、及び、4位及び4'位に置換基を有するベンゾフェノンから選択されてもよい。このような光開始剤を用いる場合には、架橋プロセスは、架橋を促進するためのラジカル機構を含む。このプロセスを、光開始剤、ベンゾフェノンに関して、以下に示すが、これは、開始工程、水素除去工程及び架橋工程を含んでいる。

【0072】

開始：

【0073】

【化5】



ベンゾフェノン

励起状態

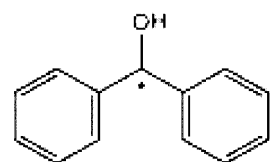
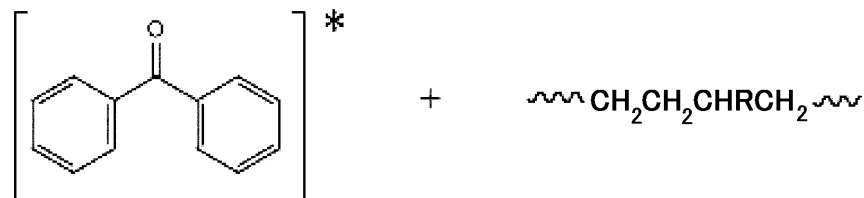
10

20

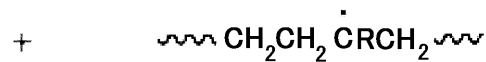
ポリエチレン鎖からの水素の取出し：

【0074】

【化6】



ベンズヒドロール



ポリエチレン鎖

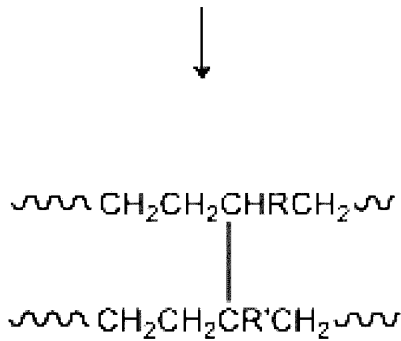
30

40

(本発明のPEXにおける)架橋ポリマーネットワークを形成するための架橋：

【0075】

【化7】

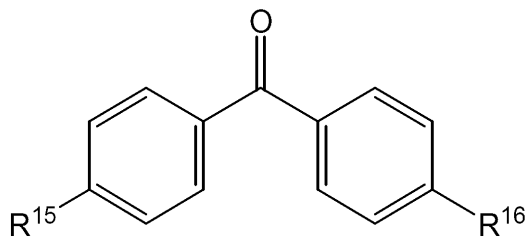


10

この光開始剤は、以下の化学式の4位に、又は、4位及び4'位に置換基を有するベンゾフェノンであってもよい：

【0076】

【化8】



20

R^{15} は、-H、-ハロ、-OH、-($C_1 - C_{10}$)アルキル、-($C_2 - C_{10}$)アルケニル、-O($C_1 - C_{10}$)アルキル、及び、-O($C_2 - C_{10}$)アルケニルからなる群から選択される。

【0077】

実施形態においては、 R^{15} は、-H、-ハロ、-OH、-($C_1 - C_{10}$)アルキル、-($C_2 - C_{10}$)アルケニル、-O($C_1 - C_{10}$)アルキル、及び、-O($C_2 - C_{10}$)アルケニルからなる群から選択される。 R^{15} は、-ハロ、(例えば、-F、又は、-Cl)、-($C_1 - C_4$)アルキル(例えば、-メチル、又は、-エチル)、及び、-O($C_1 - C_4$)アルキル(例えば、-メトキシ、又は、-エトキシ)から選択されてもよい。 R^{15} は、ベンゾフェノンが4'位において置換されていないところのHであってもよく、即ち、この光開始剤は、4位において置換されたベンゾフェノンである。

30

【0078】

R^{16} は、-ハロ、-OH、-($C_1 - C_{30}$)アルキル、-($C_2 - C_{30}$)アルケニル、-O($C_1 - C_{30}$)アルキル、-O($C_2 - C_{30}$)アルケニル、-O(C=O)($C_1 - C_{30}$)アルキル、-O(C=O)($C_2 - C_{30}$)アルケニル、及び、-O-R¹-R²からなる群から選択される。

【0079】

実施形態においては、 R^{16} は、-ハロ、-OH、-($C_1 - C_{30}$)アルキル、-($C_2 - C_{30}$)アルケニル、-O($C_1 - C_{30}$)アルキル、-O($C_2 - C_{30}$)アルケニル、-O(C=O)($C_1 - C_{30}$)アルキル、-O(C=O)($C_2 - C_{30}$)アルケニル、及び、-O-R¹-R²からなる群から選択される。例えば、 R^{16} は、-($C_1 - C_{10}$)アルキル、-($C_2 - C_{10}$)アルケニル、-O($C_1 - C_{10}$)アルキル、-O($C_2 - C_{10}$)アルケニル、及び、-O-R¹-R²からなる群から選択されてもよい。

40

R^1 は、-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-、-(C=O)($C_5 - C_{24}$ アルキル)、及び、-(C=O)($C_5 - C_{24}$ アルケニル)から選択される。

50

【0080】

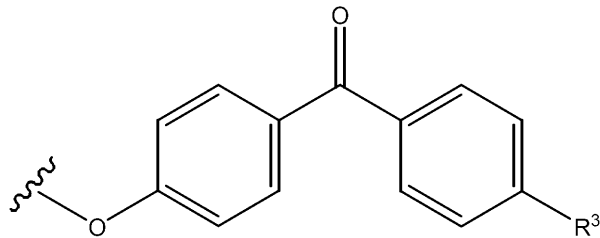
実施形態においては、 R^1 は、 $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ 、又は、 $-(C=O)(C_5-C_2_4$ アルキル) からなる群から選択される。 R^1 は、 $-(CH_2)_m(C=O)[O(CH_2)_n]_pO(C=O)(CH_2)_q-$ であってもよい。 R^1 は、 $-(C=O)(C_5-C_2_4$ アルケニル) であってもよい。

R^2 は、 $-H$ 、 $-OH$ 、 $-$ 八口、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル、及び、下記化学式 2 :

【0081】

【化9】

10



化学式 (2)

から選択される。 R^2 は、 $-H$ 、 $-$ 八口、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、及び、化学式 2 から選択されてもよい。例えば、 R^2 は、 H であってもよく、又は、化学式 2 のものでもよい。例えば、 R^2 は、 H であってもよい。

20

【0082】

実施形態においては、 R^2 は、化学式 (2) のものでもよい。

R^3 は、 $-H$ 、 $-$ 八口、 $-OH$ 、 $-(C_1-C_4)$ アルキル、 $-(C_2-C_4)$ アルケニル、 $-O(C_1-C_4)$ アルキル、及び、 $-O(C_2-C_4)$ アルケニルから選択される。

R^3 は、 $-H$ 、 $-$ 八口、及び、 $-OH$ から選択されてもよい。 R^3 は、 $-H$ でもよい。

【0083】

実施形態においては、 R^3 は、 $-(C_1-C_4)$ アルキルでもよい。例えば、 R^3 は、 $-O(C_1-C_4)$ アルキルでもよい。

30

m は、0、1 又は 2 である。好ましくは、 m は、0 又は 1 である。

n は、2、3、4、5、6 である。好ましくは、 n は、3、4 又は 5 である。

p は、2 - 10 である。好ましくは、 p は、4、5、6、7 又は 8 である。

q は 0、1 又は 2 である。好ましくは、 q は 0 又は 1 である。

【0084】

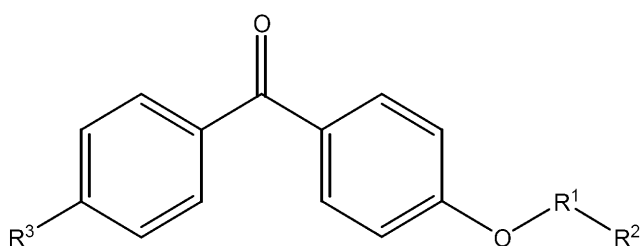
例えば、 m 及び q は、双方とも 1 であり、そして / 又は、 m 及び q は双方とも 0 であってもよい。例えば、 n は、3、4 又は 5 (例えば、4) であり、 p は、3、4、5 又は 6 であってもよい。

従って、光開始剤は、下記化学式 1 :

【0085】

【化10】

40



化学式 (1)

但し、 R^1 は、 R^2 及び R^3 は、上述した通り

50

の化合物であってもよい。

【0086】

本発明において使用されるベンゾフェノンの例は、欧州特許公開第0490854A2に開示されており、特に、このすべての内容は、引用することにより、ここに組み入れられるものとし、この文献において使用されている光開始剤は、本発明の一部を構成するものとして意図されている。

【0087】

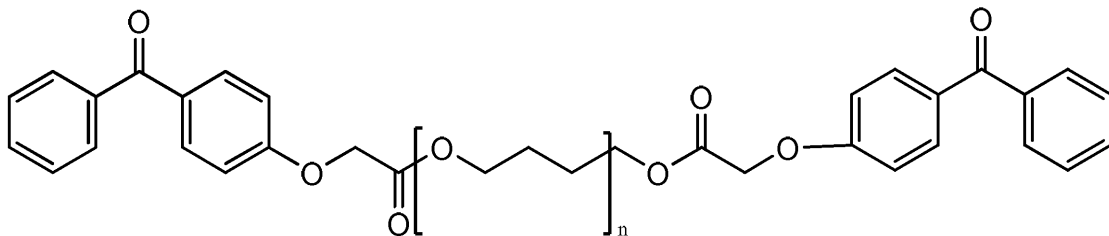
オリゴマー/重合ベンゾフェノンは、パイプ内に含まれた流体中への光開始剤残留物の浸出が少ないことから、オリゴマー/重合ベンゾフェノンが好ましい。

【0088】

この光開始剤は、ベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノンラウレート、4-ヒドロキシベンゾフェノンステアレート、4-クロロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノンラウレート、4-クロロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノンステアレート、4,4'-ジメチルベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-フルオロベンゾフェノン、4-フルオロ-4'-ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジアリルオキシベンゾフェノン、オムニポール(Omnipol)BP、及び、ジェノポール(Genopol)BPから選択される化合物であってもよい。オムニポールBPは、下記の化合物：

【0089】

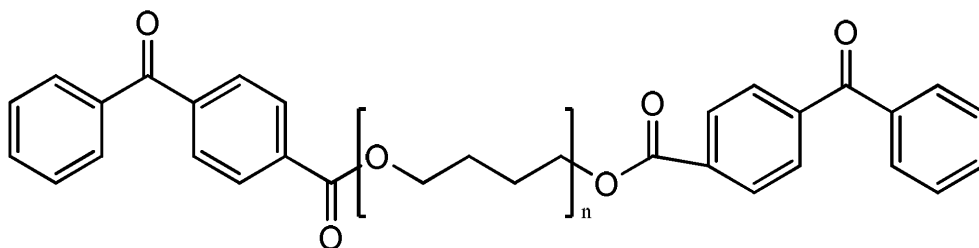
【化11】



である。ジェノポールは、下記の化合物：

【0090】

【化12】



である。

【0091】

例えば、光開始剤がオムニポールBPである場合には、ポリオレフィンポリマーに関して満足できる架橋値が得られ、従って、例えば、捕捉剤を含む、本発明のパイプにおいて用いられる場合の、NSF61の残留物に関する要件を満たすことができる。

【0092】

本発明の重合パイプは、例えば、1又は2以上の捕捉剤、例えば、ここに規定された少なくとも1つの、少なくとも2つの、少なくとも3つの、少なくとも4つの、又は、少なくとも5つの捕捉剤を含んでいてもよい。この捕捉剤は、押出し反応種、又は、ナノ粒子、若しくは、2又は3以上の押出し反応種及び/又はナノ粒子との混合物であってもよい。この押出し反応種は、単機能又は多機能イソシアネート(例えば、アルキルイソシアネート、アリルイソシアネート、シクロアルキルイソシアネート、オリゴマーイソシアネー

10

20

30

40

50

ト、及びノ又は重合イソシアネート)であってもよく、又は、これは、エポキシド又はその混合物でもよい。この捕捉剤(即ち、捕捉剤の合計量)は、0.01から5重量%の量で存在していてもよい。例えば、この捕捉剤は、0.2から1重量%、0.3から0.7重量%、例えば、約0.5重量%の量で存在していてもよい。

【0093】

如何なる理論にもとらわれずに、重合パイプから、架橋後に残る光開始剤の何らかの残留物が移動したり浸出したりすることが、この捕捉剤との相互作用によって著しく減少するものと考えられる。捕捉剤が押出し反応種である場合には、この相互作用は反応に基づくものである。例えば、この押出し反応種がアルキルイソシアネートである場合には、このアルキルイソシアネートは、光開始剤のヒドロキシ基、又は、光開始剤のヒドロキシ基
10
残留物と反応して、共有結合を形成することができる。例えば、アルキルイソシアネートは、ヒドロキシベンゾフェノンと反応して、イソシアネートのアルキル基とベンゾフェノンとの間にウレタン結合を形成する。同様に、この押出し反応種がエポキシド(例えば、シクロアルキルエポキシド)である場合には、このエポキシ部分は、光開始剤の適切な置換基を反応して、共有結合を形成することができる。

【0094】

如何なる理論にとらわれるつもりはないが、押出し反応種のアルキル又は脂環式基が、反応後の残留物のポリマーマトリックスからの浸出を減少させて、共有結合を形成すると思われる。例えば、押出し反応種のアルキル又は脂環式基が、ポリオレフィン構造ポリマー(例えば、ポリエチレン)と適合可能な化合物の一部を提供すると思われる。この適合
20
性が、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提供し、これによって、押出し反応種及び何らかの結合残留物がパイプから浸出することが防止される。

【0095】

この押出し反応種は、アルキルイソシアネート、シクロアルキルイソシアネート、オリゴマーイソシアネート、及びノ又は、重合イソシアネートを含んでいてもよく、又は、アルキルイソシアネート、シクロアルキルイソシアネート、オリゴマーイソシアネート、及びノ又は、重合イソシアネートであってもよい。アルキルイソシアネート又はシクロアルキルイソシアネートは、単機能又は多機能イソシアネートであってもよく、例えば、ジ
30
イソシアネートであってもよい。このイソシアネートは、アルキルイソシアネート、例えば、(C₆-C₃₀アルキル)NCO、又は、例えば、OCN(C₆-C₃₀アルキル)
NCOを含んでいてもよい。このアルキルは、直鎖又は分岐鎖であってもよい。このアルキルイソシアネートは、C₁₂、C₁₃、C₁₃、C₁₄C₁₅、C₁₆C₁₇、C₁₈、C₁₉、C₂₀、C₂₁又はC₂₂、アルキルイソシアネート、例えば、オクタデシルイソシアネートであってもよい。このイソシアネートは、シクロアルキルイソシアネート、例えば、イソホロンジイソシアネートを含んでいてもよい。このイソシアネートは、重合イソシアネート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート系及びノ又はイソホロンイソシアネート系重合イソシアネートを含んでいてもよい。本発明において、イソシアネートの混合物を使用してもよい。イソシアネートの例としては、オクタデシルイソシアネート、トランス-シクロヘキサンジイソシアネート(例えば、デュポン社(DuPont)
40
から入手可能である)、クラゾール(Krasol)NN32(米国、ペンシルベニア州、エクストン、クレイバレイ社(Cray Valley)から入手可能なMDI系の9%NCO)、及び、バイエルマテリアルサイエンス社(Bayer Material Science)から入手可能なデスマジュールポリイソシアネート(Desmodur polyisocyanates)(例えば、デスマジュール、W、BL、3175A、4265SN、DA-L、DN、HLBA、I、N100、N3200、N3300A、N3400、N3600、XP2617及びH)が挙げられる。

【0096】

本発明において使用されるイソシアネートの例として、メチレンジフェニルジイソシアネート(MDI); デスマジュール(商標)W(水素化されたMDI); デスマジュール(商標)T65N、デスマジュール(商標)T80、デスマジュール(商標)T100、
50

及び、L 67 MPA/X、L 67 BA (イソシアヌレート)、L 1470 (イソシアヌレート)、IL BA (イソシアヌレート)、IL EA (イソシアヌレート)、IL 1351 (イソシアヌレート)、IL 1351 EA (イソシアヌレート)、IL 1451 (イソシアヌレート)、IL 1451 EA (イソシアヌレート)、HL BA (イソシアヌレート)、HL EA (イソシアヌレート)等の誘導体系の単量体トルエンジイソシアネート(TDI);、及び、デスマジュール(商標)E 15、デスマジュール(商標)E 14、デスマジュール(商標)E 1361 MPA/X、デスマジュール(商標)E 1361 BA、デスマジュール(商標)E 1160、デスマジュール(商標)E 1750 PR、デスマジュール(商標)E 1660、デスマジュール(商標)E EXP 2606系のプレポリマー、デスマジュール(商標)44M、デスマジュール(商標)44MC、デスマジュール(商標)44MN、デスマジュール(商標)LS2424、デスマジュール(商標)2460M、デスマジュール(商標)CD-S、デスマジュール(商標)CD-L等の単量体ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)製品;デスマジュール(商標)VK5、デスマジュール(商標)VK10、デスマジュール(商標)VK10L、デスマジュール(商標)VLR10、デスマジュール(商標)VKS20、デスマジュール(商標)VKS20F、デスマジュール(商標)VKS20FH、デスマジュール(商標)XP2404、デスマジュール(商標)44V70L、及び、VL、VL50、VL51、VLR20、VLR21、XP2551等の重合MDI製品;デスマジュール(商標)VH20N、デスマジュール(商標)E29、デスマジュール(商標)PF、デスマジュール(商標)EXP2753、デスマジュール(商標)E21、デスマジュール(商標)XP2665、デスマジュール(商標)E20100、デスマジュール(商標)EXP2723、デスマジュール(商標)E23、デスマジュール(商標)EXP2727、デスマジュール(商標)EXP2715、デスマジュール(商標)E2200/76、デスマジュール(商標)E22、デスマジュール(商標)EXP2726、デスマジュール(商標)M280及びデスマジュール(商標)VPLS2397等のMDI系プレポリマー;デスマジュール(商標)H、デスマジュール(商標)I、デスマジュール(商標)W/1等の脂肪族イソシアネート;N100、N75MPA/X、N75MPA、N75BA、N3200等のデスマジュール(商標)N-HDI系-BIURETイソシアネート;N3300、N3390BA/SN、N3390BA、N3600、N3790BA、N3800、N3900、XP2675、XP2580、N3400、XP2730、XP2679、XP2714等のデスマジュール(商標)N-HDI系-TRIMERイソシアネート;Z4470SN、Z4470MPA/X、Z4470BA、XP2565、XP2489、NZ1等のデスマジュール(商標)X-IPDI系-BIURETイソシアネート;デスマジュール(商標)EXP2747、デスマジュール(商標)E305、デスマジュール(商標)XP2617、デスマジュール(商標)XP2599、デスマジュール(商標)E3265MPA/SN、デスマジュール(商標)E3370、デスマジュール(商標)VPLS2371、デスマジュール(商標)XP2406等の脂肪族イソシアネート系プレポリマー;3100、304、305、401-70、XP2451、XP2487/1、XP2547、XP2655、XP2700、XP2759等のBAYHYDURポリイソシアネート;DA-L及びDN等のポリイソシアネート系デスマジュール(商標)D;RC、RN、RE、RFE等のデスマジュール(商標)R材料;BL1100/1、BL1265MPA/X、BL3175SN、BL4265SN、BL5375、BL3575/1、PL350、PL340、BL3370MPA、BL3475BA/SN、BL3272MPA、VPLS2078/2、デスマカップ(Desmocap)(商標)11、デスマカップ(商標)1190、デスマカップ(商標)12、BL5140、BL2805XP、BL5335、VPLS2310、BL2781XP、BLXP2706、BL2810XP等のデスマジュール(商標)BLブロックイソシアネート;3146、2782XP等のBAYTHERM樹脂;並びに、EF403、UI、NI-2、VPLS2256及びNW-5等のクレラン(Crelan)(商標)ブロックイソシアネートが挙げられ、これらはすべ

て、バイエルマテリアルサイエンス社から入手可能である。本発明において使用されるイソシアネートの更に他の例としては、ルビネート (Rubinate) M、ルビネート 5025、ルビネート 1245、ルビネート 1820、ルビネート 9016、ルビネート 9257、ルビネート 44、ルビネート 1680、ルビネート 9447、ルビネート 9480、ルビネート 9495、ルビネート 9009、ルビネート 9259、ルビネート 0941、ルビネート 9236、ルビネート 9040、ルビネート 9272、ルビネート 9511、ルビネート 9234、ルビネート 9271、ルビネート 1790、ルビネート 1670、ルビネート 1209、ルビネート 9465、ルビネート 1234、スーブラセック (Suprasec) 5025、スーブラセック 9615、スーブラセック 9582、スーブラセック 9602、スーブラセック 2004、スーブラセック 9150、スーブラセック 9561、スーブラセック 9603、スーブラセック 9608、スーブラセック 9616、スーブラセック 9611、スーブラセック 9584、スーブラセック 9610、スーブラセック 2496、スーブラセック 9600、スーブラセック 9577、スーブラセック 2029、スーブラセック 7316 及びスーブラセック 9612 が挙げられ、これらはすべて、米国、ミシガン州、ハンツマンコーポレーション (Huntsman Corporation) から入手可能である。

【0097】

押出し反応種は、エポキシド又は他の環状エーテル誘導体 (例えば、オキセタン)、例えば、シクロアルキルエポキシド又はシクロアルキルエーテル誘導体 (例えば、シクロアルキルオキセタン) を含んでいてもよく、又は、これらのものであってもよい)。本発明において使用される脂環式エポキシドの例は、3, 4 - エポキシシクロヘキシル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサン、ビス - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) アジピン酸塩、メチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、エチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、プロピル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、イソプロピル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、n - ブチル -、s - ブチル及び t - ブチル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、様々なアミル及びヘキシル 3, 4 - エポキシシクロヘキサン - カルボキシレート、メチル 3, 4 - エポキシ - 3 - メチル - シクロヘキサンカルボキシレート、エチル 3, 4 - エポキシ - 3 - メチル - シクロヘキサン - カルボキシレート、メチル 3, 4 - エポキシ - 4 - メチル - シクロヘキサン - カルボキシレート、エチル 3, 4 - エポキシ - 4 - メチル - シクロヘキサン - カルボキシレート、ブチル 3, 4 - エポキシ - 3 - メチル - シクロヘキサン - カルボキシレート、ブチル 3, 4 - エポキシ - 4 - メチル - シクロヘキサンカルボキシレート、メチル 3, 4 - エポキシ - 6 - メチル - シクロヘキサンカルボキシレート、エチル 3, 4 - エポキシ - 6 - メチル - シクロヘキサンカルボキシレート、ブチル 3, 4 - エポキシ - 6 - メチル - シクロヘキサンカルボキシレート、ジアルキル 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボキシレート、混合ジアルキル 4, 5 - エポキシシクロヘキサン - 1, 2 - ジカルボキシレート等である。脂環式エポキシド及び/又は環状エーテルの混合物を用いてもよい。押出し反応種として用いることができる他のエポキシドは、アリルグリシジルエーテルである。

【0098】

捕捉剤は、ナノ粒子、例えば、無機ナノ粒子を含んでいてもよく、無機ナノ粒子であってもよい。ナノ粒子とは、200 nm未満の一次元サイズを有する材料をいう。如何なる理論にもとらわれずに、ナノ粒子は、光開始剤又は他の極性成分の残留物を吸着し、これにより、ポリマーマトリックスからの光開始剤の残留物が、パイプ中ある何らかの液体 (例えば、水) 中に浸出することが減少すると考えられる。ナノ粒子を用いて得られた改善結果は、ある程度は、従来のフィルターに匹敵する、これらの非常に高いアスペクト比に起因するものである。

【0099】

特に、適切なナノ粒子は、無機材料、例えば、ナノ - 粘土 (例えば、インターカレートされ、そして、剥離 (薄い層に裂かれた) 粘土 (層状ケイ酸塩))、炭酸カルシウム、リ

10

20

30

40

50

ン酸カルシウム、酸化アルミニウム、炭化ケイ素 SiC (ナノウィスカー) 及びシリカ SiO_2 から得られる。好ましくは、ナノ粒子の少なくとも 50% が、約 20 層未満の部分
を有しており、ナノ粒子のこれらの層は、約 0.7 nm から 1.2 nm の単位厚さを有し
ている。

【0100】

これらのナノ粒子は、層状ケイ酸塩であってもよい。ポリマー層状ケイ酸塩複合物は、
層状ケイ酸塩が、通常の充填剤として作用するところの複合物、ケイ酸塩層の間に均一に
挿入されたポリマー材料から構成されるインターカレートされたナノ複合物、及び、1 nm
の厚さの複数の層が、微小規模で一体構造を形成するポリマー材料中に分散している
ところの、薄い層に裂かれたナノ複合物の 3 つの一般型に分類することができる。本発明のパ
イプにおいては、これらのつのタイプのすべてを用いることができる。層状ケイ酸塩は、
これらは、他のナノ粒子と比較して大きい表面積を有していることに起因して、本発明に
従ったポリマー複合物において、特に有利であると思われる。

10

【0101】

これらの適切な層状ケイ酸塩ナノ粒子は、本発明のプラスチックパイプにおいて、ナノ
粒子として使用される。本明細書において、用語「層状ケイ酸塩」とは、自然粘土及びミ
ネラル、例えば、モンモリロナイト及びタルク、並びに、マガディーアイト、マイカ、ラ
ポナイト及びフルオロヘクトライト等の合成層状ケイ酸塩を含むものとする。これらの層
状ケイ酸塩には、有機湿潤剤又はコーティング剤によって、様々な表面処理が施されて、
ペンダント極性群を形成する。また、異なる層状ケイ酸塩の混合物、及び、層状ケイ酸塩
と他のナノ粒子との混合物を用いてもよい。」

20

【0102】

適切なナノ粒子の例としては、サザン クレイ プロダクト社 (Southern C
l a y P r o d u c t s) に製造に係るクロサイト (C l o i s i t e) 6 A 及びクロ
イサイト 15 A (第 4 級アンモニウム塩で変成されたモンモリロナイトナトリウム) 等の
モンモリロナイトが挙げられる。適切なナノ粒子の他の例としては、酸化アルミニウム粒
子、及びノ又は、ナノマー (N a n o m e r) 1.31 P S , 表面変成ナノ粘土 (20
13 年 1 月 4 日に米国、ミズーリ州、セントルイス、シグマ - アルドリッチ社 (S i g m a - A l d r i c h) から入手可能なアルドリッチ製品 No . 682632) 等のナノ粘
土が挙げられる。

30

【0103】

本発明の重合パイプは、架橋助剤、例えば、少なくとも 1、少なくとも 2、少なくとも
3、少なくとも 4 又は少なくとも 5 のここに定義された架橋助剤を含んでもよい。本
発明の処方において使用される、選択された架橋助剤 (モノマー及びノ又はオリゴマー)
は、少なくとも 1 つの重合可能な二重結合又は反応基を含んでいる。この架橋助剤は、ポ
リオレフィン構造ポリマーのポリオレフィン鎖間の付加的な架橋を提供する。従って、こ
の架橋助剤は、架橋プロセスの効果を促進し、高めるように作用し、例えば、ポリオレ
フィン構造ポリマーがポリエチレンである場合に、この架橋助剤は、ポリエチレン鎖の架橋
を高めて、PEX を生成する。この架橋助剤の量 (又は、架橋助剤の合計量) は、0.0
2 から 10 重量% であってもよい。例えば、架橋助剤は、0.1 から 5 重量%、0.2 から
1 重量%、0.3 から 0.7 重量%、例えば、約 0.5 重量% の量で存在していてもよ
い。

40

【0104】

この架橋助剤は、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、
及び、大豆油等の不飽和植物油等の反応基を含む架橋助剤から選択されてもよい。例えば
、この架橋助剤は、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
から選択されてもよい。この架橋助剤は、反応性炭素 - 炭素二重結合を含んでもよい
。反応性炭素 - 炭素二重結合は、末端炭素 - 炭素結合であるところの炭素 - 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、複数の炭素原子のうちの 1 つが、1 つの
原子に同種原子が 2 つ結合した、2 個の水素原子を含むところの炭素 - 炭素二重結合であ

50

ってもよい。

【0105】

この架橋助剤は、複数の二重結合を含んでいてもよい。我々は、これによって、架橋度が増加することを発見した。好ましい架橋助剤は、NSF61の要件に適合するものである。ポリブタジエン、又は、不飽和部分を含む何らかのポリマー主鎖等の重合架橋助剤を、本発明の構造内で使用してもよく、これは、本発明のパイプに使用された場合の、NSF61の要件に通常は適合する。

【0106】

例えば、豊富な種類のアクリレートを、架橋助剤として用いることができ、これら例としては、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ト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ペンタアクリレート、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、トリエチレングリ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、テトラエチレングリ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、アミノプラスチック(メス)アクリレート、亜麻仁油、大豆油、ヒマシ油等のアクリレート脂が挙げられる。使用してもよい他の重合可能な化合物としては、メタクリルアミド、マレイミド、ビニルアセテート、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。本発明の構造内で、スチレン誘導体もまた正に使用可能である。

【0107】

架橋助剤は、オリゴマー又はプレポリマーであってもよい。例えば、架橋助剤は、アクリレート官能性を有し、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る、オリゴマー又はプレポリマーであってもよい。架橋助剤の他の例としては、(メタ)アクリレート化エポキシ、(メタ)アクリレート化ポリエステル、(メタ)アクリレート化シリコーン、(メタ)アクリレート化ウレタン/ポリウレタン、(メタ)アクリレート化ポリブタジエン、(メタ)アクリレート化アクリルオリゴマー及びポリマー等、及び、これらの組合せが挙げられる。好ましい架橋助剤は、ポリウレタンアクリレートであるオリゴマー又はプレポリマー、例えば、クラゾール(Krasol)NNプレポリマー(米国、ペンシルベニア州、エクストン、クレイバレイ社(Cray Valley)から入手可能)である。

【0108】

例えば、我々は、ポリブタジエン-ライコン(Ricon)152を用い、80%のCCL値を得、NSF61試験に通用する、色に関しては透明なパイプを得た。同様に、我々は、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)を用い、許容可能なCCL値を得、NSF61試験に通用する、色に関しては透明なパイプを得た。

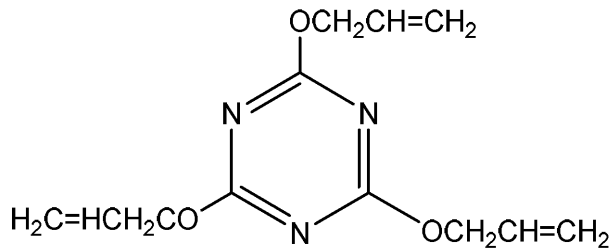
【0109】

本発明において用いた架橋助剤の更なる例については、以下に挙げる通りである：

トリアリルシアヌレート

【0110】

【化12】

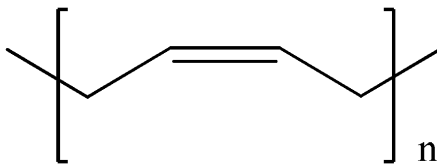


10

ポリブタジエン

【0111】

【化13】



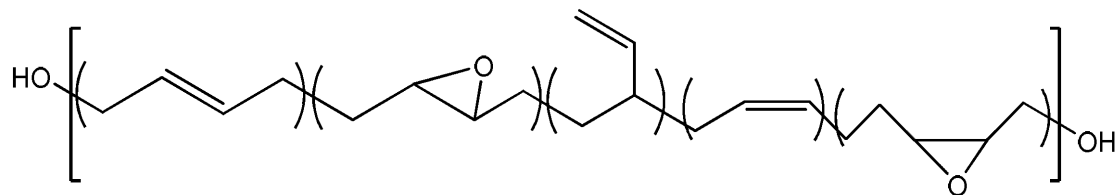
20

但し、nは、平均分子量が、約2000から約10000g/モル、好ましくは、約4000から約7000g/モルであるように、例えば、平均分子量が、300又は5000g/モルであるように選択される。

水酸基末端エポキシ化ポリブタジエン (Poly BD 600E)

【0112】

【化14】



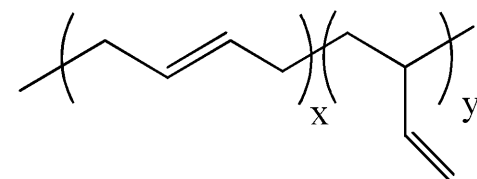
30

約2100g/モルの平均分子量を有する

ポリブタジエン - ライコン

【0113】

【化15】



40

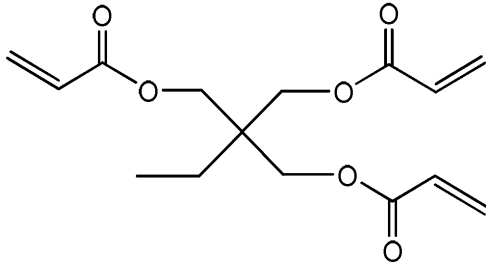
但し、x及びyは、平均分子量が、約1000から約10000g/モル、好ましくは、約2000から約7000g/モルであるように選択される。例えば、平均分子量4100g/モルのポリブタジエン - ライコン142 (CAS#9003-17-2)。平均分子量2900g/モルのポリブタジエン - ライコン152 (CAS#9003-17-2)。平均分子量2900g/モルのポリブタジエン - ライコン156。平均分子量1800g/モルのポリブタジエン - ライコン157。

50

トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A)

【 0 1 1 4 】

【 化 1 6 】

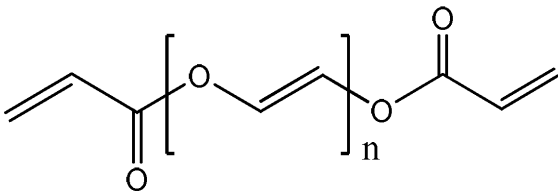


10

ポリ (エチレングリコール) ジアクリレート (C A S # 2 6 5 7 0 - 4 8 - 9)

【 0 1 1 5 】

【 化 1 7 】



20

但し、nは、平均分子量が約575g / モルであるように選択される。

【 0 1 1 6 】

平均分子量2200g / モルのポリブタジエンジアクリレート (C A S # 9 0 0 3 - 1 7 - 2)。

【 0 1 1 7 】

クラゾール (商標) N Nポリウレタンプレポリマー (米国、ペンシルベニア州、エクストン、クレイバレイ社 (C r a y V a l l e y) から入手可能)、例えば、クラゾール (商標) N N 3 2 (9 % N C O、M D I系、ビニル含有量56%、25°Cで12000 C p sの粘度)及び/又はクラゾール (商標) N N 3 5

【 0 1 1 8 】

本発明の重合パイプは、ヒンダードアミン系光安定剤 (H A L S)、例えば、1又は2以上の、例えば、ここに規定された少なくとも1つの、少なくとも2つの、少なくとも3つの、少なくとも4つの、又は、少なくとも5つのH A L Sを含んでいてもよい。H A L Sは、アミン基が、隣接する官能基によって立体的に遮蔽されているところの化合物である。P E等の構造ポリマーの物理的特性は、光の紫外線波長に曝されると、時間と共に分解する傾向がある。プレポリマーブレンドにおいてH A L Sを使用することにより、この分解を妨げ、構造ポリマーの特性を長期間に亘って維持することを促進する。H A L S (例えば、ここに記載した1又は2以上のH A L S) の合計量は、0.05から1重量%、0.05から0.5重量%、0.07から0.3重量%、0.1から0.25重量%、又は、0.1から0.2重量%、若しくは、0.1重量%、若しくは、0.15重量%であ

40

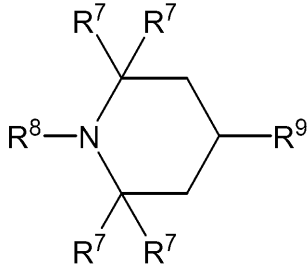
【 0 1 1 9 】

H A L Sの例は、国際公開公報W O 2 0 1 0 / 1 3 8 8 1 6 A 1に記載されているが、そのすべての内容は、引用することにより、ここに組み入れられるものとする。例えば、国際公開公報W O 2 0 1 0 / 1 3 8 8 1 6 A 1は、15から17頁の段落[0050]において、本発明のパイプにおいて、H A L Sを使用してもよいことを開示している。

このH A L Sは、ピペリジン基を含んでいてもよい。このような幾つかの実施態様においては、このH A L Sは、下記化学式で示される化合物であつてもよい。

【 0 1 2 0 】

【化18】



【0121】

10

各々の R⁷ 及び R⁸ は、水素、又は、C₁ - C₃₀ 飽和若しくは不飽和脂肪族化合物の部分であってもよい。R⁹ は、(炭素及び水素のみからなる)炭化水素、エステル、エーテル、又は、他の適切な官能基等の、C₂ - C₃₀ 飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐鎖の脂肪族化合物の部分であってもよい。

【0122】

幾つかの実施形態においては、2位及び6位の各々における複数の R⁷ 基のうち少なくとも1つは、飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐鎖の、又は、環式の脂肪族化合物の一部であり、一方、他の幾つかの実施形態においては、2位及び6位の各々における複数の R⁷ 基のうち双方が、C₁ - C₃₀ 飽和若しくは不飽和の直鎖若しくは分岐鎖の、又は、環式の脂肪族化合物の一部である。一例では、ピペリジン環における2位及び6位の各々における複数の R⁷ 基のうち1つ又は双方が、アルキル基(例えば、メチル又はエチル基)であり、R⁸ は水素、メチル又はエチル基である。

20

【0123】

R⁹ は、長鎖の(C⁶若しくはそれよりも長い、C⁸若しくはそれよりも長い、C¹²若しくはそれよりも長い、又は、C¹⁶若しくはそれよりも長い)直鎖又は分岐鎖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等の無極性のポリオレフィン構造ポリマーと適合する。R⁹ は、第2ピペリジン環等の脂肪族構造を含んでもよい。R⁹ は、ピペリジン環を含んでもよく、R⁹ の一部は、2つのピペリジン環の橋として作用するものでもよい。このような幾つかの実施形態においては、これらの2つのピペリジン環の間の橋は、飽和脂肪族化合物の一部又は不飽和脂肪族化合物の一部でもよく、例えば、これは、メチレン等のC-C二重結合を含んでもよい。更に、R⁹ は、ピペリジン環の他の位置、例えば、ピペリジン環の何れか1つ、何れか2つ、又は、3位、4位及び5位のうちのすべての3つの位置に含まれていてもよい。

30

【0124】

R⁹ は、-R¹⁰C(O)OR¹¹又は-R¹¹C(O)OR¹⁰という化学式のエステルであってもよい。R¹⁰ は、エステルの一部とピペリジン環との架橋基として作用する(エステル部分がピペリジン環に直接付いているところの)ピペリジン環であってもよく、又は、更に付加的な官能基(例えば、C₁ - C₃₀ 飽和又は不飽和の脂肪族官能基)であってもよい。R¹¹ は、C₂ - C₃₀ 飽和又は不飽和の炭素を含む部分、例えば、脂肪族官能基(例えば、直鎖、分岐鎖、又は、環状脂肪族基)であってもよい。R¹¹ は、エステルの一部の炭素原子と共に、C₂ - C₃₀ 飽和又は不飽和エステルを形成する。

40

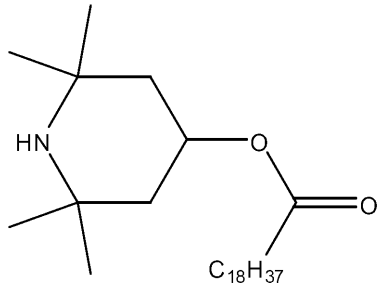
【0125】

本発明において使用されるHALSの更なる例は以下の通りである：

下記化学式で表わされるサイアソブ(Cyasorb)3853：

【0126】

【化19】



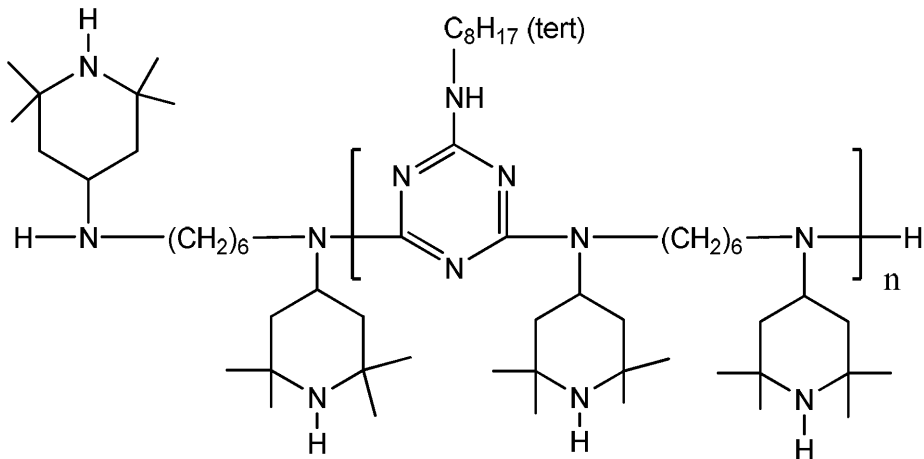
これは、379 g /モルの平均分子量を有する。

10

下記化学式で表わされるキマソープ (Chimasorb) 944 LD :

【0127】

【化20】



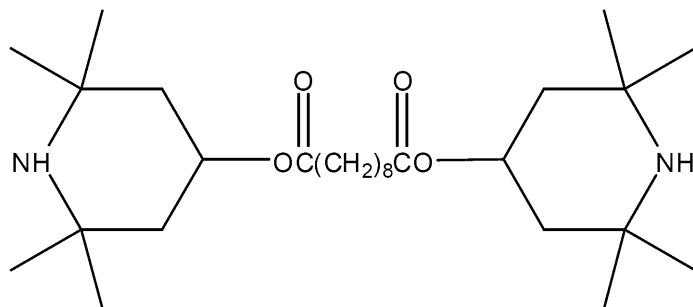
20

これは、2000 から 3100 g /モルの平均分子量を有する。

下記化学式で表わされるチヌビン (Tinuvin) 770 :

【0128】

【化21】



30

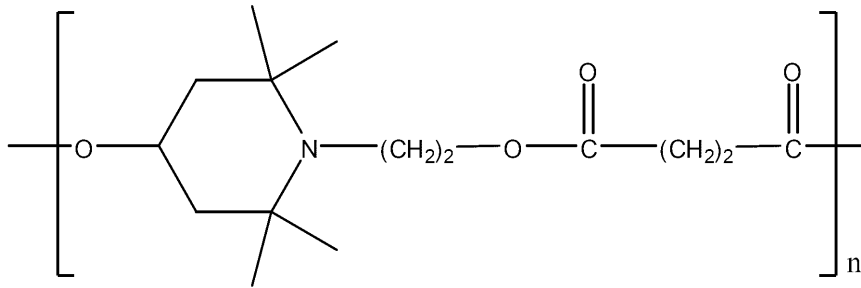
これは、481 g /モルの平均分子量を有する。

40

下記化学式で表わされるチヌビン (Tinuvin) 662 :

【0129】

【化 2 2】



10

これは、3100 から 4000 g / モルの平均分子量を有する。

【0130】

如何なる理論にもとられずに、本発明のこのHALSの構造は、ポリマーマトリックスからの浸出を減少させることに貢献していると思われる。例えば、このHALS サイアソープ 3583 中で架橋基として作用しない、比較的長鎖の脂肪酸の部分が、ポリオレフィン構造ポリマー（例えば、ポリエチレン）と適合する化合物の一部を提供するものであると思われる。この適合性が、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提供し、これらの双方によって、最終製品のパイプの破裂強度が改善され、そして/又は、このパイプ内にある水中にサイアソープ 3583 が浸出することが減少される。

【0131】

20

本発明の重合パイプは、酸化防止剤、例えば、1又は2以上のフェノール系酸化防止剤、例えば、ここに規定された少なくとも1つの、少なくとも2つの、少なくとも3つの、少なくとも4つの、又は、少なくとも5つの酸化防止剤を含んでもよい。例えば、ポリマーブレンドを、押出しプロセスの上昇熱及び上昇圧力に曝される場合、製造プロセス中にポリマーを保護するために、酸化防止剤を使用してもよい。即ち、PE等のある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に、酸化的分解反応に起因して劣化する傾向がある。例えば、ある場合には、この劣化の証拠として、短鎖が形成され、構造ポリマーの平均分子量が事実上減少し、この構造ポリマーの特性が変化する。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。

【0132】

30

酸化防止剤はまた、特に、パイプが塩素又は他の酸化剤に曝される場合に、パイプの特性を長期間にわたって維持することを促進する。1つの例においては、パイプ内に存在する流体（例えば、携帯用の水）は、塩素等の酸化剤を含んでいる場合があり、これらは、時間と共に、PE等の構造ポリマーを酸化させ、破壊させる傾向がある。このような酸化により、構造ポリマー及び最終製品としてのパイプの特性が劣化する場合がある。幾つかの例においては、酸化防止剤は、酸化環境下で、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、ここに記載された酸化防止剤の何れか1つ又は2以上の）合計量は、0.1から1重量%、0.25から0.75重量%、0.2から0.6重量%、0.38から0.57重量%、又は、約0.5重量%でもよい。

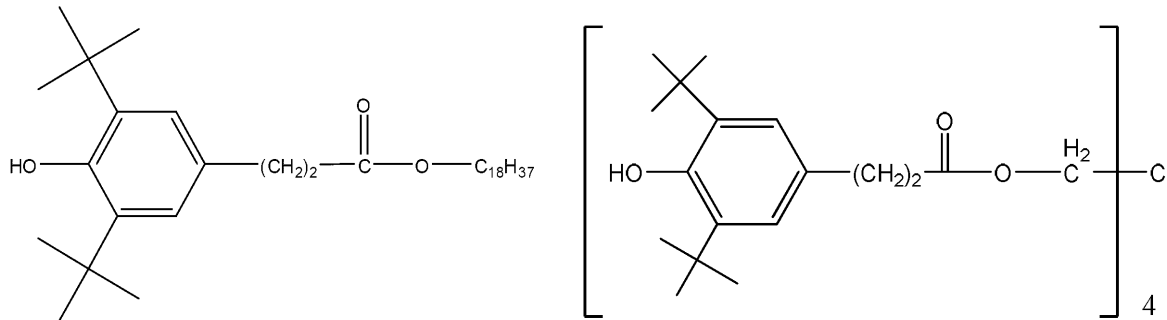
【0133】

40

適切な酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤が挙げられる。この種の酸化防止剤の例は、国際公開公報WO2010/138816A1に記載されているが、そのすべての内容は、引用することにより、ここに組み入れられるものとする。例えば、国際公開公報WO2010/138816A1は、12から14頁の段落[0048]において、本発明のパイプにおいて、酸化防止剤を使用してもよいことを開示している。本発明の重合パイプに使用される酸化防止剤の例として、下記のもの：

【0134】

【化 2 3】



10

イルガノックス (I r g a n o x) 1 0 7 6 イルガノックス 1 0 1 0
が挙げられる。

【 0 1 3 5 】

ヒンダードアミン系光安定剤及び/又は酸化防止剤を含む、本発明の特定のパイプは、50年超、75年超、100年超、150年超、又は、200年超という、OR試験(以下において「分析」という副題の下に記載)下で測定された耐酸化性を提供することができる。特定のAO/HALSの組合せは、PIT試験の下で、60分超、75分超、90分超、100分超、125分超という値をもたらすこともできる。

【 0 1 3 6 】

本発明のパイプは、更なる添加物を含んでいてもよく、例えば、このパイプは、加工助剤、例えば、フッ素重合体を含んでいてもよい。例えば、本発明のパイプは、3M(商標)ダイナマー(Dynamar)ポリマー加工助剤、例えば、3m(商標)ダイナマー(商標)ポリマー加工添加物FX 9613(ミネソタ州、セントポール、3Mセンターから入手可能)から選択されるフッ素重合体を含んでいてもよい。このパイプが、少なくとも1つの加工助剤を含む場合には、この加工助剤は、0.01から1重量%、例えば、0.01から0.5重量%、例えば、0.02から0.4重量%、0.02から0.1重量%のレベルで存在していてもよい。

20

【 0 1 3 7 】

好ましい実施形態においては、本発明に係るパイプ用の材料組成物は、ポリオレフィン、最も好ましいポリエチレン、光開始剤(複数の光開始剤)、架橋助剤(複数の架橋助剤)(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(複数の酸化防止剤)及び加工助剤という7種類の各々から選択された少なくとも1つの成分の組合せを含んでいる。飲料用水用のパイプの場合には、必要な成分は、ヒンダードアミン系光安定剤(複数のヒンダードアミン系光安定剤)及び捕捉剤(複数の捕捉剤)等の光安定剤を含んでいる。これらの成分のすべては、上述において規定されている。

30

【 0 1 3 8 】

方法

本発明の方法、即ち、プロセスに従って、パイプを製造することができる。本発明のプロセスは、PEXパイプを製造するための共回転二重スクリュウを有する押出機、及び、架橋を実現するための少なくとも1つの紫外線照射器の存在の双方を特に必要とする。このプロセスは、押出し成形品の一貫性を確保するためのギアポンプを含んでいてもよい。このプロセスは、光誘導架橋(紫外線放射)に基づくものであり、これは、非常に早く、材料の選択において柔軟性を有するものである。しかしながら、押出し機における早期架橋はない。

40

【 0 1 3 9 】

本発明の装置の特別な詳細については、図1のフローチャート、並びに、図2及び図3の概略図から明らかである。本発明の装置は、非常に多くの利便性を提供するために、通常は、単一の製造ラインとして、「一列に」配置される。しかしながら、これらの概略図において、明確性を向上するために、この装置は、図2及び図3に亘って分かれている。図1から3を参照すれば、この装置は通常は、以下の構成要素を含んでいる：

50

【 0 1 4 0 】

(A) バッチ混合：ポリオレフィン構造ポリマーを、光開始剤（複数の光開始剤）と共に、場合により、酸化防止剤（AO）、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）、架橋助剤及び加工助剤の1つ又は複数とバッチ混合して、配合物を調製する。捕捉剤を用いる場合には、この捕捉剤をこの配合物に含めてもよい。これらの成分は、回転ミキサー内で事前に混合されてもよい。これらの成分は、ここに記載した本発明のパイプの成分であってもよい。

【 0 1 4 1 】

(b) 供給：混合されたこの材料を、押出し機の供給口2に供給する。

【 0 1 4 2 】

(C) 共回転二重スクリュウによる押出し：共回転二重スクリュウを有する押出し機3を用いて、材料を溶融し、混合し、供給する。共回転モジュラスクリュー設計技術により、材料プロセス特性への影響は、スクリュウの構成を変更することによって実現可能である。材料プロセス特性への影響は、可変回転速度で運転し、そして/又は、個々のパレル温度値を変更することによっても実現可能である。出力及びライン速度における高い柔軟性が、この技術の極めて重要な特徴である。

【 0 1 4 3 】

(D) ギアポンプ：押出し機3から溶融ポリマーはギアポンプ4を通る。このギアポンプ4は、正確な容量の材料をダイヘッド5に供給する

【 0 1 4 4 】

(E) ダイヘッド：このダイヘッド5は、マンドレルに関して螺旋状のデザインでもよく、これは、ギアポンプ4の下流側に直接取り付けられている。これは、端部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型されるところである。このチップ及びダイは、必要に応じて、特定の大きさに機械加工される。

【 0 1 4 5 】

(F) 紫外線照射器を備えた硬化チャンバ：チップ及びダイの直ぐ後で、押出し加工されたパイプは、高エネルギー紫外線照射ユニット6に導かれる。この照射器は、高速で且つ効果的な架橋を可能にする。この照射ユニット6は、パイプが、制御されたレベルの紫外線照射に、常に一貫して曝されるように、各々の次のモジュールが先のモジュールに隣接した状態で、一列に集められた一連の照射モジュールを備えていてもよい。当業者が考えるように、複数の紫外線ランプの他の配列を使用してもよい。この照射ユニット6は、マイクロ波駆動紫外線ランプ、例えば、高性能マイクロ波駆動紫外線ランプを備えていてもよい。

【 0 1 4 6 】

(G) キャリブレーション治具：これらのパイプは、次いで、パイプの大きさが測定され、そして、修正されるところのキャリブレーション治具7を通過して、冷却ユニット8に入る。

【 0 1 4 7 】

(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。この冷却ユニットは、列をなしたスプレー型冷却水槽を備えていてもよい。

【 0 1 4 8 】

(I) 巻取りリール：製造ラインの端部において、通常は、コイラー9がこれらのパイプを受け入れ、複数のリール上に置く。

【 0 1 4 9 】

このプロセスは、光開始剤（PI）が添加されるところの、光架橋可能パイプ配合物を利用することに基づいている。このPIは、紫外線照射と相互作用して、パイプ配合物の架橋を誘導し、架橋ポリエチレン、即ち、PEXを形成する。（存在する場合は）この配合物と調和して混合された他の添加物と共に、光開始剤が存在することにより、管類がその管壁全体に亘って架橋されることが可能になる。本発明のパイプは、上述した組成物及び成分に従って配合されてもよい。本発明のパイプは、複数の例の配合物を用いて形成し

10

20

30

40

50

てもよい。

【0150】

押出し機において使用されているこの二重スクリューは、原則として、2つの異なる方法で、即ち、共回転型設計、又は、二重反転型設計に組み立てられる。本発明の場合に成された選択は、多くの理由により、決定的に重要な意味を持つ。通常は、二重反転スクリューは、単一スクリュー、即ち、ラム(RAM)押出機に対して効率的な材料ポンプであると見込まれるであろう。これは、生産性、即ち、ライン速度を高めると予期されることを意味する。しかしながら、共回転二重スクリューは、実際問題として、高度な材料進行のための優れた手段であり、これにより、一貫した材料のみならず、優れたライン速度がもたらされることを我々は知見した。共回転二重スクリューは、熱可塑性のポリオレフィン等の材料のための優れた材料ポンプであることを我々は知見した。本発明において使用された装置の利益としては、優れたパイプの均質性、及び、パイプの許容誤差の効果的な最適化が挙げられる。

10

【0151】

この共回転二重スクリューは、多数のスクリューエレメントがスクリュー軸線に沿うように構成されており、これらのスクリューエレメントは、原材料のオレフィン及び添加物の性質に応じて、多くの異なる構成で組み合わせられてもよい。通常の共回転二重スクリューの押出機本体は、複数のパレルから構成されており、これらは、個々の複数のリアクターと理解することができ、これらのリアクターはまた、1又は2以上の特別なパレルが特定の方法で機能するように専ら作用する柔軟性を提供するものである。例えば、複数の原材料を、プロセスの複数の特定の領域に、即ち、複数の特定のパレル内に直接的に注入することを実現することができる。また、各々のパレル内の諸条件を独立して制御することもできる。

20

【0152】

この2つの平行な共回転二重スクリューは、設計に係る多くのスクリューエレメントから構成されている。これらは、一般的には、10の作動領域(パレル)を備えるように、モジュール式の柔軟なデザインに構成されている。各パレルは、その各々のデザイン及び機能(加熱、冷却等)を有することが可能である。複数のスクリューの配列は、複数のチャンネルがその長さ方向に亘って開放されており、即ち、軸線方向に流れる機会があるように、即ち、流れが上流及び下流の双方に可能であるように構成されている。これらのスクリューは、交差するように、運搬エレメント、即ち、機械の軸線方向に沿った複数の平行な通路によって閉じられており、即ち、複数のチャンネル間の連絡はない。しかしながら、これらのスクリューは、交差するように、複数の混練エレメントによって開放することが可能であり、これらの混練エレメントは、圧力生成能力を利用して、分配混合の機会を与えるものである。この押出機は、正確且つ効果的なミキサーとして作用するように設計されている。この共回転二重スクリューは、互いに噛み合った強制的な供給能力を備えた抵抗流ポンプである。

30

【0153】

本発明のプロセスにおいて生成される熱は、せん断率、即ち、場合により、外部源から加えられる熱(パレル加熱)で補われるところの機械的エネルギーによって根本的に制御される。繊維、ナノ粒子及び/又は他の充填剤を、制御可能な方法で、押出機に直接的に付加してもよい。例えば、繊維は、予備混合されると、高いせん断能力を有する二重反転スクリューによって破壊される場合がある。しかしながら、共回転二重スクリューの場合は、このスクリューの端部でこのプロセスの後半に添加することができる。これによって、単一の操作で、均質な複合物としての複合パイプを製造する機械が開かれる。従って、本発明のこのプロセスにおいては、繊維、ナノ粒子及び/又は他の充填剤を、スクリューの端部付近で添加し、これによって、これらの複合物がせん断力に曝される時間の長さを、他の構成要素よりも短縮することができる。

40

【0154】

液体を、押出機の例えば端部で制御された方法で添加することができる。特定の領域に

50

真空を適用し、これにより、使用可能な様々な成分をスラリー又は他の液体として添加することが可能になる。例えば、押し出し成形品を二重スクリーを有する押し出し機から取り出す前に、溶媒が除去される。顔料、安定剤、付加的な高性能ポリマー等も、押し出しプロセスにおいて、順次添加する可能性がある。

【0155】

本発明の方法において使用される装置は、異なる材料を処理すること、及び、製造されたパイプの大きさに関して、柔軟性がある。何故ならば、例えば、スクリーを、このスクリーエレメントを再設計し、そして/又は、現在のスクリーエレメントを移動することによって、スクリー設計を容易に変更することができるからである。原則的に、これは、異なるパイプの大きさについて、同一の押し出し機を用いること、例えば、その産業において固有のすべてのパイプの大きさに関して、同一の押し出し機出力（キログラム/時間（kg/h））を用いることができることを意味している。例えば、本発明の方法は、100kg/hを超える、例えば、150kg/hを超え、200kg/hを超え、250kg/hを超え、又は、300kg/hを超える押し出し機出力で実施することができる。例えば、本発明の方法は、100から500kg/h、150から450kg/h又は200から400kg/hの押し出し率で実施することができる。パイプの大きさは、直径1/2インチから8インチ、例えば、直径1/2インチから4インチの範囲内であってもよい。

10

【0156】

約140kg/hの押し出し率、及び、約30m/分の押し出し速度で、1/2インチのパイプを本発明の方法において押し出すことができ、一方、約2m/分の押し出し率で、4インチのパイプを押し出すことができる。

20

【0157】

本発明の方法においては、押し出しを、約200°Cの温度で実施することができる。従って、本発明の方法において使用される添加物、例えば、光開始剤（複数の光開始剤）、及び/又は、架橋助剤（複数の架橋助剤）、及び/又は、酸化防止剤（複数の酸化防止剤）、及び/又は、ヒンダードアミン系光安定剤（複数のヒンダードアミン系光安定剤）、及び/又は、捕捉剤（複数の捕捉剤）、及び/又は、加工助剤（複数の加工助剤）は、200°Cの煙にさらされないことが好ましい。

【0158】

光開始剤と、適切なモノマー/オリゴマー紫外線ラッカー配合物との組合せを、紫外線放射に曝して、様々な商業的に確立され、且つ、周知の用途のための高性能の薄い被膜を形成する場合に、紫外線硬化という用語を一般的に用いる。本発明の方法は、高性能マイクロ波駆動紫外線ランプ（例えば、フュージョンUVシステムズ（Fusion UV Systems））に社によって提供されているマイクロ波駆動紫外線ランプ）を使用してもよい。本発明の方法は、マイクロ波駆動紫外線ランプ、例えば、高性能マイクロ波駆動紫外線ランプを用いて、光開始剤と、任意の架橋助剤との組合せによって、例えば、ポリエチレンの架橋を促進して、PEXパイプ及び管類を形成するところの紫外線放射を提供することができる。

30

【0159】

分析

本発明のパイプは、当業者に公知の規格試験を用いた多くのパラメータに関して、評価される。数多くの適切な分析について、以下に記載しており、他の積雪な分析については、「パイプ規格及び認定」という表題の下に、既に上述している。興味のある複数のパラメータは、パイプによって輸送された飲料用水中の残留物に関する、NSF61の要件、及び、耐塩素性に関する、ASTM F2023の要件を含んでいる。NSF61及びASTM F2023の双方のすべての内容を、引用することにより、ここに組み入れるものとする。

40

(A) 安定剤の官能性分析

【0160】

50

安定剤の官能性に関する試験は、酸化的分解反応に対する耐性についての基準であり、例えば、飲料水中の塩素による酸化的分解反応に関して、パイプ（例えば、PEXパイプ）の長期間に亘る性能について指示するものである。

【0161】

酸化剤の存在下でパイプの安定性を試験するための1つの方法は、酸化的誘導時間（OIT）試験である。この試験においては、パイプ材料のサンプルがDSC内に置かれ、酸素を豊富に含む雰囲気中で200°の一定の温度に保持される。ポリマーの劣化の誘導が生じるまでの時間を測定する。熱流量における変化までに長い時間を要したことが観察され、このことは、このサンプルが、酸化剤の存在下で比較的より安定していることを示している。OITに関するこの試験は、ASTM-D3895であり、そのすべての内容を、引用することにより、ここに組み入れるものとする。

10

【0162】

パイプのサンプルに実施して、耐酸化性を評価する他の試験は、耐酸化性（OR）試験と呼ばれている。この試験は、ASTM F2023に記載されており、そのすべての内容を、引用することにより、ここに組み入れるものとする。この試験は、パイプに欠陥が生じるまで、上昇温度及び上昇圧力の、数多くの異なる組合せの環境下で、パイプ内に塩素処理水を収容する。温度及び圧力の異なる組合せにおいて、パイプに欠陥が生ずるまでの時間を用いて、パイプの耐用年数を評価する。

【0163】

更に、そのすべての内容を、引用することにより、ここに組み入れるものとする、ASTM F876に記載された他の試験は、「フープ応力安定剤試験（Hoop Stress Stabilizer Test）」である。この試験は、長期間にわたる上昇温度条件に耐えることができるパイプの材料能力を実証するために使用されるものであり、ASTM F876の7.10項に記載されている。この方法は、特定のPEX化合物により安定剤の官能性は、化合物から形成されたパイプの静水圧試験によって確認されるべきであることを規定している。120°C、0.70MPaのフープ応力で3000時間の間、又は、110°C、0.70MPaのフープ応力で8000時間の間、連続的に6個のパイプサンプルを試験する。この試験は、この規格の他のどこかに記載された長期間にわたる温度条件に耐える特定の化合物の能力を実証するために用いられる。

20

【0164】

ASTM F876のフープ応力安定剤試験に従って試験した結果、本発明のポリエチレンパイプは、この規格を超えており、12500時間を超える時間の効果的な安定化が実証された。試験に係るこれらのパイプは、本発明の共回転二重スクリュウ方法に従って製造された。試験に係るこれらのパイプは、構造ポリマーとしてのポリエチレンと、0.75重量%の光開始剤と、0.5重量%のフェノール系酸化防止剤と、0.15重量%のHALSと、1重量%のポリブタジエン架橋助剤とを含んでいた。これは、先行技術による方法及び異なる配合物を用いて製造した他のパイプに関して以前に得られた結果よりも良好なものであった。例えば、ASTM F876のフープ応力安定剤試験に従って試験した結果、RAM押出しを用いて製造されたポリエチレンパイプについては、効果的な安定性が、3000から3500時間、又は、5000時間超であることが実証された

30

40

【0165】

如何なる理論にもとらわれずに、この重要な性能に関するパラメータにおける改善は、パイプ壁における原材料の改善された均質性及び分散状態に起因していると思われる。この結果は、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られた共回転二重スクリュウ方法と関連している。これらの特徴のこの組合せは、相乗効果を有していると思われる。

(B) 残留物分析

【0166】

NSF 61に規定された分析に従って試験した場合、本発明のパイプは、表1に示したレベル以下の残留物のレベルを有していてもよい。

50

【 0 1 6 7 】

【表 1】

表 1 : 飲料用水用のパイプからの残留物の最大許容レベル

化学名	CAS#	NSF TAC (MDWL)	EPA MCL	NSF SPAC (MAL)	NSF STEL
ベンゼン	71-43-2	5 ppb	5 ppb	0.5 ppb	生成なし
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	10 ppb
p-ホルミルベンゾフェノン	20912-50-9	10 ppb		10 ppb	10 ppb

10

【 0 1 6 8 】

NSF61に従って試験した場合、本発明のパイプは、5 ppb以下のレベルのベンゼン、30 ppb以下のレベルのベンゾフェノン、50 ppb以下のレベルのベンズヒドロール、10 ppb以下のレベルのp-ヒドロキシベンゾフェノン、10 ppb以下のレベルのp-ヒドロキシベンズヒドロール、及び、10 ppb以下のレベルのp-ホルミルベンゾフェノンを含んでいてもよい。例えば、NSF61に従って試験した場合、本発明のパイプは、10 ppb以下のレベルのベンゾフェノン、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各々を含んでいてもよく、例えば、これらの成分の各々のレベルは、5 ppb以下であってもよい。例えば、NSF61に従って試験した場合、本発明のパイプは、8 ppb以下、例えば、5 ppb以下のレベルのベンゾフェノン及びp-ヒドロキシベンゾフェノンを含んでいてもよい。

20

30

【 0 1 6 9 】

例えば、オクタデシルイソシアネートの捕捉剤を含む本発明のPEXパイプについてNSF61の分析を行った結果、5.5 ppbのベンゾフェノン、1 ppbのベンズヒドロール、6 ppbのp-ヒドロキシベンゾフェノン及び2.5 ppbのp-ヒドロキシベンズヒドロールが含まれていることが明らかになった。

(C) パイプの均質性分析

【 0 1 7 0 】

FTIR顕微鏡法による管の横断面の分析によって、パイプの均質性を求めて、パイプの壁全体に亘る重合材料中の添加物の分布状態を求めることができる。重合パイプ壁の横断面をかみそりの刃を使用して薄く切断することによって、複数のサンプルが調製される。次いで、この横断面の部分は、適切なFTIR顕微鏡、例えば、マッピング台、及び、分析のための領域を位置決めし、特定するための統合ビデオカメラを備えたニコレット(Nicolet) iN10 FTIRで分析するために、臭化カリウム塩のプレートに運ばれる。領域マップは、内壁及び外壁の双方を含むように、各サンプルについて定められた。データは集められ、処理されて、パイプ壁中に分析に係る添加物が分散していることを示すマップを提供する。

40

【 0 1 7 1 】

この分析は、共回転二重スクリュウを有する押し機を用いて、本発明に従って製造されたPEXパイプ、及び、単一スクリュウを有する押し機によって押し出されたPEXパイプについて実施された。パイプの均質性に関する分析の結果、酸化防止剤、イルガノッ

50

クス (I r g a n o x) 1 0 7 6、及び、ヒンダードアミン系光安定剤、サイアソープ 3 8 5 3 の両者が、本発明の P E X パイプ中により均質に分散していたことが示された。

【 0 1 7 2 】

(D) 架橋分析

A S T M F 8 7 6、7 . 9 項に規定された試験プロトコルに従って、架橋度を測定してもよい。このように試験した場合、本発明のパイプは、約 6 5 % から約 8 9 % の架橋度を有していてもよい。例えば、架橋度は、約 7 0 % から約 8 0 %、例えば、約 7 0 % から約 7 5 % であるものとして測定されてもよい。この架橋度は、約 7 3 %、例えば、7 3 1 % 又は 7 3 0 . 5 % であってもよい。

【 0 1 7 3 】

(E) 成分分析

重合パイプ中に存在する成分を、パイプの断面を採取し、このパイプのこの断面を制御条件下で有機溶媒を用いて抽出し、G C / M S 等の分析技術を用いて、溶媒中に抽出された複数の成分を分析することからなる分析法を実施することによって評価してもよい。

【 0 1 7 4 】

有機抽出に関する適切なプロトコルは、以下の方法によって提供される。1 g のパイプサンプルを 2 m l のキシレン中に入れられ、7 0 ° C で 2 4 時間の間調整される。その後、残りの個体パイプサンプルを (例えば、ろ過によって) 除去して、キシレン及びこのパイプサンプルから抽出された複数の成分を含む抽出物を提供する。複数のパイプサンプルについて異なる量を使用する場合には、パイプサンプルの量に比例して、キシレンの量を変化させてもよい。

【 0 1 7 5 】

次いで、この抽出物を、G C / M S によって分析して、一般的な方法を用いて、パイプから抽出した成分を求めてもよい。G C / M S 分析に関する適切な一般的な方法は、飲料用水の添加物に関する N S F 国際規格 / 米国標準規格、6 1 - 2 0 1 1 (2 0 1 1 年 6 月 1 0 日) (「 N S F - 6 1 」)、B . 7 . 4 . 2 項、「ガスクロマトグラフィー / マススペクトル (G C / M S) 分析」に規定されており、そして更に、B 1 4 から B 1 6 頁、B . 7 . 4 . 2 . 1 から B . 7 . 4 . 2 . 4 項の複数の副題下に特定されており、これらの内容を、引用することにより、ここに組み入れるものとする。

【実施例】

【 0 1 7 6 】

実施例

材料及び特性

【 0 1 7 7 】

10

20

30

【表 2】

表 2：実施例において使用された P E 樹脂の基本的な特性

供給元	密度 (g/cc)	メルト フロー (g/10分)	融点(°C)	D S C 結晶化度 (%)
バゼル (Basell) Q456	0.954	2.20	126.85	70.73
バゼル (Basell) Q 456B	0.954	3.00	127.01	69.52
バゼル (Basell) ニューレジン (New Resin)	0.952	6.50	124.00	66.32
バゼル (Basell) Q 471(ドイツ)	0.952	10.00	124.56	63.35
バゼル (Basell) Q 471(アイオワ)	0.953	9.96	124.08	66.24
ボレアリス (Borealis) HE 1878	0.955	3.70	129.34	74.30
ボレアリス (Borealis) HE 1878 E	0.949	10.00	125.14	62.13
ボレアリス (Borealis) HE 2550	0.956	6.50	129.35	75.13
PE-RT バゼル (Basell)	0.947	12.40	123.53	66.12

10

【 0 1 7 8 】

【表 3】

表 3：P E 樹脂の分子量及びその分布

供給元	M _w	M _n	分子量分布
バゼル (Basell) Q 456	258245	33278	7.76
バゼル (Basell) Q 456B	244299	56576	4.32
バゼル (Basell) ニューレジン (New Resin)	146730	16434	8.92
バゼル (Basell) Q 471 (ドイツ)	165033	22434	7.37
バゼル (Basell) Q 471 (アイオワ)	170760	26288	6.826
ボレアリス (Borealis) HE 1878	228760	24945	9.171
ボレアリス (Borealis) HE 1878 E	186580	34309	5.439
ボレアリス (Borealis) HE 2550	207212	37133	5.587
PE-RT バゼル (Basell)	180752	23164	7.804

20

30

【 0 1 7 9 】

表 2 には、実施例において使用された複数の P E 樹脂が記されており、密度、メルトフロー、融点及び結晶化度を含む、これらの樹脂の様々な特性が記されている。表 3 には、これらの P E 樹脂の分子量及び分子量分布が示されている。この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求められた。

40

【 0 1 8 0 】

実施例 1：直接注入

押出し機に添加物を直接注入するという概念を試験するための試みを実施した。手順として、27mm二重スクリューを有する押出し機、ウィッテ (W i t t e) 社のギアポンプ、及び、1/2インチの管類を形成するためのスパイダー型に設計されたダイヘッドを用いることを含んでいた。次いで、この管類を、紫外線照射に曝すことによって架橋した。この H D P E 系樹脂を、加工助剤と共に、押出し機の供給口の入口点を介して、押出し機に加えた。他のすべての添加物については、4種の成分(光開始剤、架橋助剤、酸化防止剤、ヒンダードアミン系光安定剤)の混合物を、均質な液体として事前に混合し、これを、上流側の複数のバレルのうちの1つにおける注入ポートを介して、押出し機内に直接

50

注入した。押し出し機内への直接注入により、これらの成分と、HDPE樹脂及び加工助剤との事前混合を省くことができた。これらの4種の成分と、HDPE樹脂及び加工助剤との混合が、二重スクリュウを有する押し出し機内の混合エレメントによって完全に行われた。

【0181】

初期のベースライン実験を実施し、これは、すべての成分を事前に混合すること、及び、この混合物を、押し出し機の供給口ポートを介して加えることを含んでいた。このパイプの配合物は、以下の通りであった：

原料	重量%
PE樹脂：バゼル (Basell) Q471	97.96
光開始剤：ベンゾフェノン	0.75
架橋助剤：TAC	0.75
酸化防止剤：イルガノックス (Irganox) 1010	0.4
HALS：キマソープ (Chimasorb) 944LD	0.1
加工助剤：FX9613	0.05

10

【0182】

実験的な直接注入の試みを継続している際に、2重量%の液体添加物の供給速度が求められ、従って、添加物の同様の供給速度が、ベースライン実験における供給速度と同様に得られた。この2%の添加物の添加を考慮して、HDPE及び加工助剤の供給速度もまた変化させたところ、これらの2つのパイプ製造方法間において、的確な比較が実現された。材料の導入を除き、他のすべての処理条件を、双方の試験に関して同一に維持した。実験的な試験は、全体の範囲をカバーするための複数のサンプルを採取しながら、1時間にわたって行われた。

20

【0183】

これらの2つの試験に関する架橋レベル (CCL) は以下の通りである。ベースラインにおいては、~74%の平均CCLが実現された。直接注入の場合には、~78%の平均CCLが実現された。これは、有望な結果を示しており、添加物の分布状態は、直接注入を用いた場合に、より均質であるという、上述したCCLの数値に基づく表示でもある。

【0184】

これらの2つの供給方法を比較する、破壊、温度及びOITの値は、制御サンプルに対して、実験サンプルの方が実際問題として大きいところの、OITの値と酷似していた。これはまた、直接注入を利用した場合に、安定剤のより均質な分布が実現されたことを示している。

30

【0185】

実施例2：パイプ配合物

【0186】

【表4】

配合物1

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; バゼル Q471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.95
光開始剤= ベンゾフェノン	119-61-9	182.22	0.75
架橋助剤= トリアリルシアヌレート	101-37-1	249.27	0.75
酸化防止剤= イルガノックス 1010	6683-19-8	1178	0.40
HALS = キマソープ944LD	70624-18-9	2000-3100	0.10
加工助剤= FX 9613	なし	なし	0.05
合計			100

40

CCL : 77%

注：NSF61については求めなかった。

50

【 0 1 8 7 】

【表 5】

配合物 2

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; バゼル Q471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	98.16
光開始剤= ベンゾフェノン	119-61-9	182.22	0.6
架橋助剤= トリアリルシアヌレート	101-37-1	249.27	0.6
酸化防止剤= イルガノックス 1076	2082-79-3	531.00	0.5
HALS = キマソープ 944 LD	70624-18-9	2000-3100	0.1
加工助剤= FX 9613	なし	なし	0.04
合計			100

10

CCL : 7.4%

注 : NSF 61 については求めなかった。

【 0 1 8 8 】

【表 6】

配合物 3

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; バゼル Q471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.30
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	1.00
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス 1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーX 9613	なし	なし	0.05
合計			100

20

CCL : 7.1%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

注 : NSF 61 データは利用できなかった。

30

【 0 1 8 9 】

【表 7】

配合物 4

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 6.5; ボレアリス HE 2550	なし	なし	97.55
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.05
合計			100

40

CCL : 7.5%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 1.7 日目の NSF 61 = 7.7 p p b

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 1.2 7 p p b

ベンゼン : < 1 p p b

【 0 1 9 0 】

50

【表 8】

配合物 5

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; ボレアリスHE 1878 E	なし	なし	97.30
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.05
合計			100

CCL : 68%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 = 46ppb4-ヒドロキシベンゾフェノン : 85ppbベンゼン : 8ppb

10

【0191】

【表 9】

配合物 6

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 3; バセルQ 456 B(アイオワ)	9002-88-4	なし	97.60
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

CCL : 79%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 = 135ppb4-ヒドロキシベンゾフェノン : 191ppbベンゼン : <1ppb

20

30

【0192】

【表 1 0】

配合物 7

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 3; バセルQ 456 B(アイオワ)	9002-88-4	なし	97.75
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.60
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

CCL : 7.9%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 1.7日目のNSF61 = 1.45ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 2.54ppb

ベンゼン : < 1.2ppb

10

【0193】

【表 1 1】

配合物 8

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 2; バセル Q456 (アイオワ)	9002-88-4	なし	98.00
光開始剤= ベンゾフェノン	119-61-9	182.22	0.75
架橋助剤= トリアリルシアヌレート	101-37-1	249.27	0.75
酸化防止剤= イルガノックス1010	6683-19-8	1178	0.40
HALS = キマソープ944	70624-18-9	2000-3100	0.10
合計			100

CCL : 9.1%

注 : NSF61については求めなかった。

20

【0194】

【表 1 2】

配合物 9

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 6.5; バゼル LP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	96.60
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
ナノ粘土		なし	1.00
合計			100

CCL : 6.9%

特記 : 淡黄色のパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 1.7日目のNSF61 < 1ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 1.48ppb

ベンゼン : 3.7ppb

30

40

【0195】

【表 1 3】

配合物 1 0

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 6.5; バゼルLP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	96.10
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.00
ナノ粘土	なし	なし	0.50
合計			100

CCL : 6.9%

特記 : 淡黄色のパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF 61 < 1ppb NSF限界値 10ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン = 53ppb

ベンゼン : 4ppb

10

【0196】

【表 1 4】

配合物 1 1

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI= 6.5;バゼルLP5465X01(アイオワ)	25213-02-9	なし	97.50
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.00
ナノ粘土		なし	0.10
合計			100

CCL : 7.1%

特記 : 淡黄色のパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF 61 < 1ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 65ppb

ベンゼン : データなし

20

30

【0197】

【表 15】

配合物 1 2

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI= 6.5;バゼルLP5465X01(アイオワ)	25213-02-9	なし	97.35
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.05
ナノ粘度(0.5-5重量%のアミノプロピルトリエトキシシラン、15-35重慮wt.%のオクタデシルアミンを含む、アルドリッチ (Aldrich)社の、表面が改質されたナノマー (Nanomer) 1.31 PS)		なし	0.20
合計			100

CCL : 71%

特記: 淡黄色のパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61<1ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン=85ppb

ベンゼン : 3ppb

10

20

【0198】

【表 16】

配合物 1 4

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI =6.5;バゼルLP5465X01(アイオワ)	25213-02-9	なし	97.05
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
加工助剤= ダイナマーFX 9613	なし	なし	0.05
ナノ粘度(0.5-5重量%のアミノプロピルトリエトキシシラン、15-35重慮wt.%のオクタデシルアミンを含む、アルドリッチ (Aldrich)社の、表面が改質されたナノマー (Nanomer) 1.31 PS)		なし	0.50
合計			100

CCL : 69%

特記: 淡黄色のパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61<1ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 54ppb

ベンゼン : 後に決定する予定 (2週間)

30

40

【0199】

【表 17】

配合物 15

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI= 6.5;バゼルLP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.10
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
オクタデシルイソシアネート	112-96-9	295.50	0.50
合計			100

10

CCL : 69%

特記: 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 = 2.5ppb4-ヒドロキシベンゾフェノン = 6ppbベンゼン : 3ppb

【0200】

【表 18】

配合物 16

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI= 6.5;バゼルLP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.10
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
酸化アルミニウム	1344-28-1	101.96	0.50
合計			100

20

CCL : 70%

特記: 透明なパイプ、酸化アルミニウム上のイソプロピルアルコールから多少臭いあり

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 < 1ppb4-ヒドロキシベンゾフェノン = 92ppbベンゼン : 8ppb

30

【0201】

【表 19】

配合物 17

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 6.5; バゼルLP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.37
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	0.75
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ3853	167078-06-0	294-516	0.15
クラゾールNN32	なし	~2100	1.23
合計			100

CCL : 59%

特記: 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 = 33ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン = 34ppb

ベンゼン : 6ppb

10

【0202】

【表 20】

配合物 18

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; バゼルQ 471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	98.05
光開始剤= ベンゾフェノン	119-61-9	182.22	0.50
架橋助剤= トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPA)	15625-89-5	296.32	0.80
酸化防止剤= イルガノックス1076	6683-19-8	1178	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

CCL : 71%

特記: 透明なパイプ、粗い表面、多少臭いあり

注: NSF61については求めなかった。

20

30

【0203】

【表 21】

配合物 19

原料/化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 3.75; ボレアリス HE 1878	なし	なし	97.35
光開始剤= オムニポールBP	515136-48-8	730	1.00
架橋助剤= ポリブタジエンアクリレート	なし	~2200	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

CCL : 82%

特記: 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 17日目のNSF61 : 30ppb

4-ヒドロキシベンゾフェノン : 83ppb

ベンゼン : < 1ppb

40

【0204】

50

【表 2 2】

配合物 2 0

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 10; バゼルQ 471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	98.57
光開始剤= ベンゾフェノン	119-61-9	182.22	0.50
架橋助剤= トリアリルシアヌレート	101-37-1	249.27	0.40
酸化防止剤= イルガノックス1010	6683-19-8	1178	0.28
HALS = キマソープ944	70624-18-9	2000-3100	0.25
合計			100

10

CCL : 81%

特記 : 透明なパイプ、臭いあり

ベンズヒドロール : 3270ppb

ベンゾフェノン : 324ppb

ベンゼン : 44ppb

【0205】

【表 2 3】

配合物 2 1

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI=6.5;バゼルLP5465X01(アイオワ)	25213-02-9	なし	97.60
光開始剤= ジェノポールBP	なし	960	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

20

CCL : 35%

特記 : 淡黄色のパイプ、臭いなし

注 : NSF61については求めなかった。

30

【0206】

【表 2 4】

配合物 2 2

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE;MFI = 10; バゼル Q471 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.60
光開始剤= ジェノポールBP	なし	960	0.75
架橋助剤=ポリブタジエン(ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤= イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
合計			100

40

CCL : 33%

特記 : 淡黄色のパイプ、臭いなし

注 : NSF61については求めなかった。

【0207】

【表 25】

配合物 23

原料／化合物	CAS #	Mw	重量%
PE; MFI = 6.5 LP5465X01 (アイオワ)	25213-02-9	なし	97.10
光開始剤 = オムニポール BP	515136-48-8	730	0.75
架橋助剤 = ポリブタジエン (ライコン152)	9003-17-2	~2900	1.00
酸化防止剤 = イルガノックス1076	2082-79-3	531	0.50
HALS = サイアソープ 3853	167078-06-0	294-516	0.15
エポキシド	2386-87-0	252.31	0.25
酸化アルミニウム	1344-28-1	101.96	0.25
合計			100

CCL : 70%

特記 : 透明なパイプ、臭いなし

4-ヒドロキシベンズヒドロール : 12 ppb4-ヒドロキシベンゾフェノン : 51 ppbベンゼン : 6 ppb

実施例 3 : ライン速度及び押し出し機出力

【0208】

本発明の方法に従って、様々なパイプサイズのパイプを、共回転二重スクリュウを有する押し出し機で製造した。ライン速度及び押し出し機の出力は以下の通りであった :

1 / 2 インチパイプ : 30 m / 分、142 kg / 時

1 インチパイプ : 23 m / 分、348 kg / 時

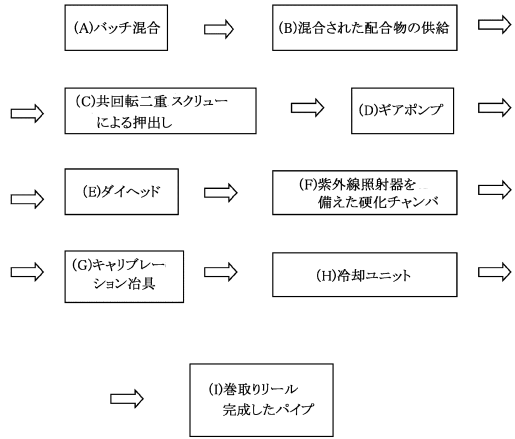
2 インチパイプ : 6.5 m / 分、342 kg / 時

4 インチパイプ : 2 m / 分、350 kg / 時

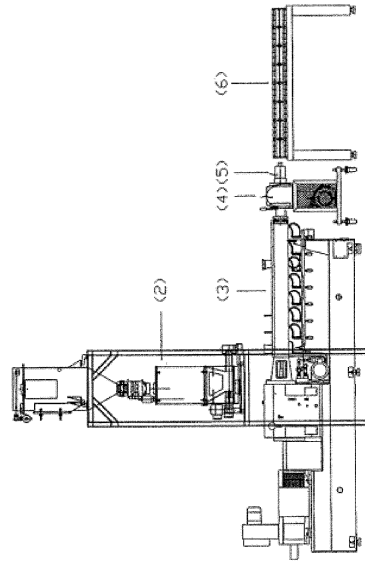
【0209】

これらは、RAM押し出し法の一般的な出力と比較して、ライン速度 (m / 分) 及び出力 (kg / 時) において 10 倍を超える値に増加していることを示している。

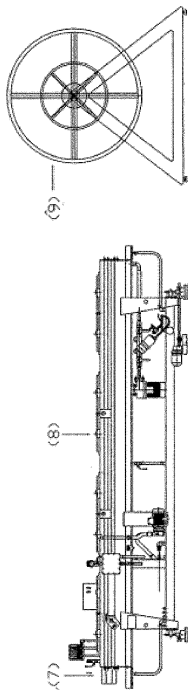
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
B 2 9 L 23/00 (2006.01) B 2 9 L 23:00
- (72)発明者 オートクイスト アンドリュー
アメリカ合衆国 5 5 0 4 4 ミネソタ州, レイクビル, ケンナード コート 1 6 0 5 7
- (72)発明者 メンセン トッド
アメリカ合衆国 5 5 0 5 7 ミネソタ州, ノースフィールド, ミードー ピュー ドライブ
7 2 0
- (72)発明者 ジョン ヤコブ
アメリカ合衆国 5 5 1 2 2 ミネソタ州, イーガン, コーチマン ロード 3 5 5 5
- (72)発明者 ミーカー ジョシュ
アメリカ合衆国 5 5 0 4 4 ミネソタ州, レイクビル, ギレット ウェイ 1 7 5 6 0

審査官 増永 淳司

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第00490854 (EP, A1)
米国特許出願公開第2008/0045619 (US, A1)
特開平05 - 004235 (JP, A)
特開平04 - 185651 (JP, A)
特表2005 - 505615 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 0 8 J | 5 / 0 0 |
| B 2 9 C | 4 7 / 2 0 |
| C 0 8 J | 3 / 2 8 |
| B 2 9 K | 2 3 / 0 0 |
| B 2 9 L | 2 3 / 0 0 |