

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6180411号
(P6180411)

(45) 発行日 平成29年8月16日 (2017. 8. 16)

(24) 登録日 平成29年7月28日 (2017. 7. 28)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 53/14 (2006. 01)

B O 1 D 53/14 2 1 0

B O 1 D 53/18 (2006. 01)

B O 1 D 53/18 Z A B

B O 1 D 53/62 (2006. 01)

B O 1 D 53/62

B O 1 J 19/02 (2006. 01)

B O 1 J 19/02

C O 9 K 15/08 (2006. 01)

C O 9 K 15/08

請求項の数 13 (全 55 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-517812 (P2014-517812)
 (86) (22) 出願日 平成24年7月5日 (2012. 7. 5)
 (65) 公表番号 特表2014-526955 (P2014-526955A)
 (43) 公表日 平成26年10月9日 (2014. 10. 9)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2012/063185
 (87) 国際公開番号 W02013/004797
 (87) 国際公開日 平成25年1月10日 (2013. 1. 10)
 審査請求日 平成27年6月16日 (2015. 6. 16)
 (31) 優先権主張番号 20110971
 (32) 優先日 平成23年7月5日 (2011. 7. 5)
 (33) 優先権主張国 ノルウェー (N0)

(73) 特許権者 513323243
 エイカー エンジニアリング アンド テ
 クノロジー エーエス
 ノルウェー国, エヌー 1 3 2 6 リーサケ
 , ピー. オー. ボックス 2 2 2
 (74) 代理人 100114775
 弁理士 高岡 亮一
 (74) 代理人 100121511
 弁理士 小田 直
 (74) 代理人 100191086
 弁理士 高橋 香元
 (72) 発明者 ヨムトヴェット, スヴァイエ
 ノルウェー国, エヌー 3 9 6 0 ステラ
 , ブローバーヴァイエ 1

最終頁に続く

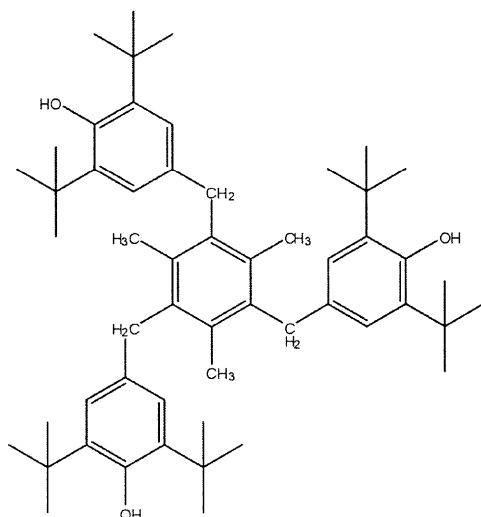
(54) 【発明の名称】 CO2回収用構成要素

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アミン吸収液を用いて酸性ガスを回収するプラント用構成要素であって、
 前記構成要素の表面の少なくとも 1 部は、ポリプロピレン組成物を含み、
 前記ポリプロピレン組成物は、式

【化 1】



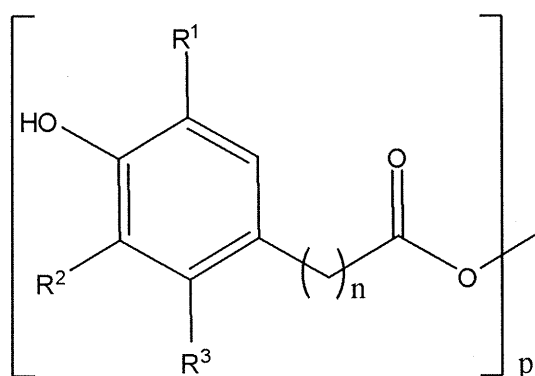
10

1, 3, 5-トリ-tert-ブチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンゼンで表される、アミン溶液に対し安定な加水分解安定酸化防止剤と、

式 (IIIb)

20

【化 2】



30

(IIIb)

(式中、

R^1 は、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^2 は、水素基、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^3 は、水素基またはメチル基であり、

40

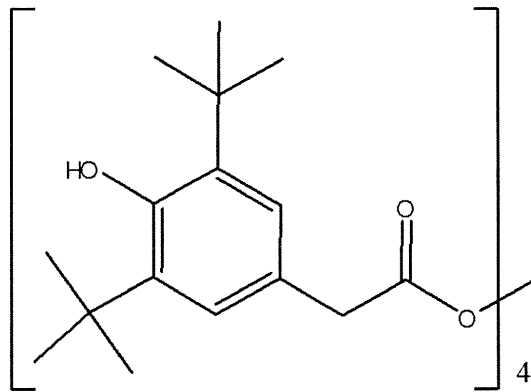
n は、0 または 1 ~ 6 の整数であり、

p は、2 ~ 4 の整数である) で表される、熱安定酸化防止剤と、を含む構成要素。

【請求項 2】

前記熱安定酸化防止剤は、

【化 3】



10

である請求項 1 に記載の構成要素。

【請求項 3】

有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤、及び／またはスルホン酸塩系酸化防止剤のうち 1 つまたは複数をさらに含む、請求項 1 または 2 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

【請求項 4】

プロピレンポリマーは、β 結晶相を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

20

【請求項 5】

合成ハイドロタルサイトをさらに含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

【請求項 6】

前記構成要素は、コンクリート、金属、または複合材料製である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

【請求項 7】

アミン吸収液、アミン蒸気及び／またはスチームに晒されることが予想される前記構成要素の表面には、前記ポリプロピレン組成物が塗布される、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

30

【請求項 8】

アミン水溶液、その蒸気及び／またはスチームに晒されることが予想される前記構成要素の表面は、前記構成要素の前記表面に固定される前記ポリプロピレン組成物を含むライナーである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

【請求項 9】

前記構成要素は、吸収カラム、脱着カラム、チューブ、ライナー、トレイまたはカラム充填要素である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の構成要素。

【請求項 10】

排気ガス中の酸性ガス（例えば、CO₂）を回収する方法であって、請求項 9 に記載の吸収カラムで、アミン吸収液と前記排気ガスを接触させることを含む方法。

40

【請求項 11】

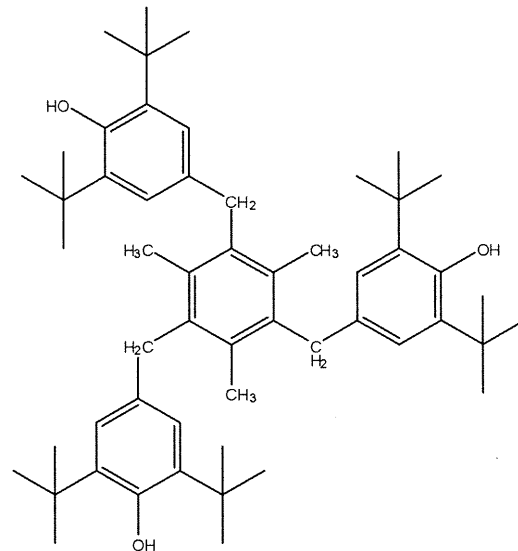
請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の構成要素を製造する方法であって、ライナーをアミン吸収液、その蒸気、及び／またはスチームに晒されることが予想される前記構成要素の表面に取り付けることを含む、方法。

【請求項 12】

請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の構成要素を製造する方法であって、アミン吸収液、その蒸気、及び／またはスチームに晒されることが予想される前記構成要素の表面の少なくとも一部に、式

50

【化 4】



1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリスー(3, 5-ジ-tert. ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンで表される、アミン溶液に対し安定な加水分解安定酸化防止剤を含むポリプロピレン組成物を塗布することを含む、方法。

【請求項 13】

酸性ガス（例えば、CO₂）を回収する装置であって、
前記装置は、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の構成要素を含む、装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば、CO₂ のような酸性ガスの回収用構築要素、カラム内で使用するライナー及び挿入物、並びに、カラム、ライナーまたは挿入物を含む装置に関する。本発明は、また、上述のカラム、ライナー及び挿入物を使用して、例えば、CO₂ のような酸性ガスを回収する方法とともに、例えば、CO₂ のような酸性ガスを回収する方法で使用する配管に関する。

【背景技術】

【0002】

石炭、天然ガス及び石油など化石燃料の燃焼が継続的に増大しているため、大気中の CO₂ 濃度が劇的に増加している。少なくとも部分的にはこの CO₂ 濃度の増加により、温室効果が生じ、過去数十年間に発生している気候の変化が温室効果により既に齎されていることは疑いの余地がない。シミュレーションモデルによれば、将来、さらに、また潜在的により劇的な気候の変化が生じることが予測される。

【0003】

結果として、世界中の科学者、環境学者、及び政治家が化石燃料の燃焼により大気に排出される CO₂ の量を削減する取り組みを始動させている。採用されている 1 つの手法としては、CO₂ が大気中に放出される前に、例えば火力発電所からの排気ガス中の CO₂ の回収（すなわち CO₂ の放出防止）がある。回収された CO₂ は、試験により、CO₂ が何千年もの間地下層に残留し、大気中に放出されることがないことが示されているため、帯水層などの地下層、石油増進回収設備用油井、または堆積のため枯渇した油及びガス井に挿入され得る。

【0004】

最も一般的な CO₂ 回収工程は、吸収カラム中で、水性吸収剤に逆流させ導入される CO₂ 含有ガス混合物に基づく。吸収カラムに残留するガスは、枯渇 CO₂ である。CO₂ は、吸収剤とともに、吸収カラムに残留する。その後、吸収剤は、通常、再生カラムにて再生され、吸収カラムへ戻される。吸収剤と分離された CO₂ は、貯蔵するため、例えば

、地下層へ送られる。

【0005】

様々な種類の水性吸収剤が、アミン、炭酸塩及びアミノ酸塩を含む炭素回収工程で利用される。

【0006】

しかし、現在、該工程で使用される好ましい吸収剤は、別のアミン水溶液である。しかし、CO₂回収で使用されるアミン、及び排ガス処理や燃料ガス処理で使用される流体は、最も一般的にはCO₂回収工程で使用される装置の構築に使用される複数の物質に関する。例えば、アミンは、非常に多くの量のアミンが比較的高温で存在する装置物質、特にカラム、その挿入部及び配管の腐食や劣化を生じさせ得る。

10

【0007】

例えば、ポリプロピレン及びポリエチレンのようなポリオレフィン物質は、一般的に低温及び中温における耐アミン性は非常に高く、単独でアミンと接触させて、または、例えば、スチール、コンクリート、または構成物質のような低耐性物質上のライナーとして、使用され得る。CO₂回収プラントとして、ライナーに要求されるサービス寿命は、80℃以上の温度、アミン溶液中（例えば、水希釈30%モノエタノールアミン（MEA）、または同様の濃度の他のアミンやアミン混合物）で、30年超である。

【0008】

1995年6月14日付の欧州特許第0657684 A号（KERAMCHEMIE GMBH）は、ライナーを金属表面に耐食性被膜として提供し、ライナーが、支持金属体に固定される内部樹脂層を含む層状構造を有し、内部層が非拡散性ゴム層である1つまたは複数の外部層により保護される化学プラント用構成部を記載する。

20

【0009】

1971年10月7日付のドイツ国特許第DE 2105859 A号（FRACTIONATION RESEARCH LTD）は、少なくとも表層には金属有機化合物がない高温ポリプロピレン製の化学プロセスプラント用構築要素に関する。該構築要素は、水及び多くの化学製品に耐性があると述べられる。

【0010】

1989年12月21日付のドイツ国特許第3820434 A号（LINDE AG）は、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどポリマー製の筐体部含む筐体を有する吸収カラムに関する。ポリマーの性質またはそのライナーとしての使用に関する記載はない。

30

【0011】

2010年9月29日付のドイツ国特許第102009013757 A号（LINDE AG）は、プラスチックなど合成物質の筐体を含むCO₂回収用吸収カラムを記載する。合成物質の性質に関しては発見されていない。

【0012】

2006年7月20日付の米国公開公報第2006/0156923 A号（BASF AG）は、酸性ガスを酸性化する不活性洗浄カラムでポリプロピレンライナーを使用する発想を開示する。さらに、MOSER、PeterらのMaterial Testing for Future Commercial Post-Combustion Capture Plants—Energy Procedia（2010年9月、第4巻、1317～1322頁）は、吸収剤を吸収カラムへ戻す流路にポリプロピレンを内張りしたコンクリートモジュールの性能を試験する。しかし、いずれの文献にもポリプロピレンの性質についての詳細はない。

40

【0013】

MULLER、Werner WらのAntioxidant depletion and oit values of high impact PP strands. Chinese Journal of Polymer Science（2009年、第27巻、no. 3、435～445頁）は、水に浸している間、ポリプロピレン（PP）中の別の酸化防止剤の枯渇、及び空気加熱劣化における転化についての研究に関する。しかし、そのようなもの、より具体的には酸化防止剤、または酸化防止剤を含むPPにおいて、CO₂吸収剤として使用されるアミン水溶液の効果は言及されていない。

50

【0014】

カラム、タンク、配管、筐体などCO₂回収用プラント内のアミン水溶液と接触する構成要素の寿命、またはサービス寿命として要求される期間は、30年である。ポリオレフィンを含む構築要素が晒されるであろう作動条件に晒さらしたポリオレフィンを安定化させるために使用する酸化防止剤の枯渇は、ポリオレフィンの寿命の指標である。ポリオレフィン物質の変質または機械的破壊までの予想作動温度よりも高い温度下での試験は、寿命のより良い指標を与えることができる承認促進試験である。

【0015】

Mullerらにより記載される試験は、IRGANOX 1010及びIRGANOX 1330のような酸化防止剤が90℃の水浴中では120日、90℃では301日以内に枯渇することを示す(表3参照)。酸化防止剤IRGANOX 1330では、劣化中のOIT値は、ポリマー中の酸化防止剤濃度の低下よりもより遅く変化したことが示されているが、Mullerらにより提供されるデータから推測されるIRGANOX 1330を用いて安定化されたポリオレフィンの寿命は、30年よりもはるかに短い。Mullerらを読む当業者は、要求される寿命を提供するためには、IRGANOX 1330とは異なる他の酸化防止剤を使用しなければならないことを結論付けるであろう。

10

【0016】

中間物質、耐食性ポリマーとして、Steulerより販売される、Borealis ASからのβ(b)-PP BE60-7032は、CO₂吸収カラムの条件に代表される条件下で長期間試験が施される。これは、要求される長期間の吸収剤に対する耐性を有さないことが分かった。該試験は、実施例部分に示される。

20

【0017】

そこで、CO₂回収プラントに使用される装置を構築し、長期間作動するより耐性の高い物質を開発する必要がある。さらに、本発明の最終目標は、明細書を読めば、当業者にとって明らかとなるであろう。

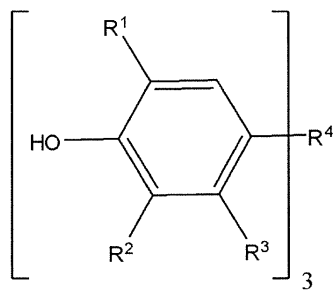
【発明の概要】

【0018】

第1実施形態によれば、本発明は、アミン吸収液を用いて酸性ガスを回収するプラント用構成要素であって、該要素の表面の少なくとも1部は、ポリオレフィンを備え、該ポリオレフィン組成物は、式(I)または(II)

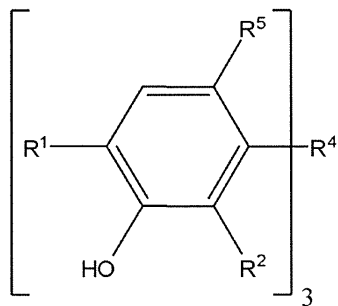
30

【化 1】



(I)

10



(II)

20

(式中、

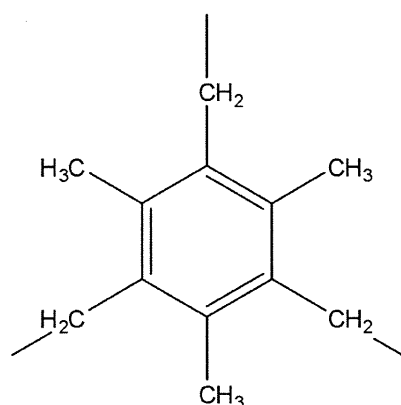
R^1 は、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^2 は、水素基、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

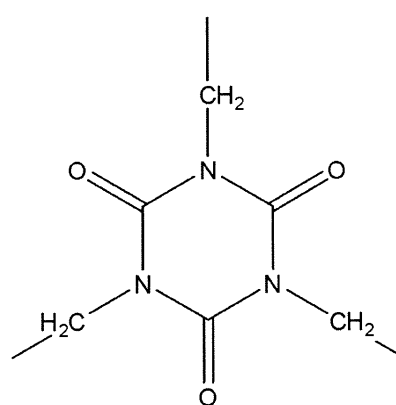
R^3 は、水素基、メチル基であり、

R^4 は、(a)、(b)、(c)、または (d)

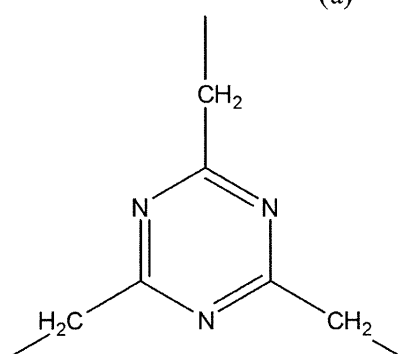
【化 2】



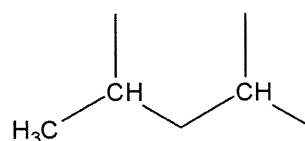
(a)



(b)



(c)



(d)

であり、

R⁵は、水素基またはフェニル基である)のアミン溶液に対し安定な加水分解安定酸化防止剤を含む構成要素に関する。

【0019】

特定の基または酸化防止剤により安定化されるポリオレフィン、試験により、それらポリマーがそのようなプラントのカラム、配管などの内部にある極限環境において、30年以上の寿命を有し得ることが示されており、CO₂回収用プラントの構築要素を構成するための長期間の使用に非常に有望であることが試験で示されている。

【0020】

特に好ましい酸化防止剤としては、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンが挙げられる。この酸化防止剤は、予備的に有望な結果を与えた後、広範囲に試験されている。

【0021】

一実施形態によれば、構成要素のポリマーは、請求項3または4で定義される熱安定性酸化防止剤をさらに含む。

【0022】

ポリオレフィン、ポリプロピレン、ホモポリマーなどポリプロピレンポリマーであり、任意にβ結晶相を含む。あるいは、ポリオレフィン、エチレンポリマーであり得る。

【0023】

一実施形態によれば、合成ハイドロタルサイトをポリマー混合物に添加する。ハイドロタルサイトは、CO₂回収プラントの作動温度におけるアミン溶液中のポリオレフィンの寿命に良い効果を有することが推測される。さらに、この推測を確認するため、試験を行う。

【0024】

一実施形態によれば、アミン水溶液、アミン蒸気及び／またはスチームに晒されること

10

20

30

40

50

が予想される構築要素の表面は、該ポリオレフィン組成物を塗布する。あるいは、アミン水溶液、その蒸気またはスチームに晒されることが予想される構築要素の表面は、構築要素の表面に固定される該ポリオレフィン組成物を含むライナーである。それら実施形態に係る被膜またはライナーは、アミン溶液に晒されることから下部構造を保護する。アミン水溶液は、腐食性が強く、本発明に係るポリマー被膜またはポリマーライナーを用いて、下部構造を保護することにより、アミン溶液による腐食への耐性のない物質は、暴露から保護され、より単純で安価なプラント構築用物質を使用することが可能になる。

【0025】

本発明に係る構成要素の例としては、吸収カラム、吸着カラム、チューブ、ライナー、トレイ、またはカラム充填要素が挙げられる。該要素は全て、高温アミン溶液へ晒され、本発明のポリオレフィン混合物を含む被膜またはライナーは有用であり得る。

10

【課題を解決するための手段】

【0026】

【発明の効果】

【0027】

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】吸収カラムを示す概略図である。

【図2】回収工程を示す概略図である。

【図3】図3aは、経時的に、30%MEA水溶液に晒された市販されているPPからのIRGANOX1010の枯渇を示す図であり、図3bは、所定の温度におけるPPの寿命を推測するアレニウスプロットを示す図である。

20

【図4】市販されているPP物質の未劣化サンプル(a)及び劣化サンプル(b)の顕微画像である。

【図5】市販されているPPの未劣化サンプル(a)及び劣化サンプル(b)及び(c)のDSCカーブを示す図である。

【図6】図6a及び6bは、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)及び1-(2-アミノエチル)-ピペラジン(AEP)の既知の水溶液と、新規30%MEA水溶液へ晒された本発明のポリオレフィン組成物からIRGANOX1010+IRGANOX1330の枯渇を経時的に示す図であり、図6cは、ポリオレフィン組成物の所定の温度での寿命を予測するアレニウスプロットである。

30

【図7】新規30%MEA水溶液へ晒された本発明のポリオレフィン組成物からのIRGANOX1010及びIRGANOX1330の枯渇を分けて経時的に示す図であり、図7bは、ポリオレフィン組成物の所定の温度での寿命の予測を決定するアレニウスプロットである。

【図8】本発明で使用するポリオレフィン組成物のプレートの未劣化及び劣化サンプルを示す顕微画像である。

【図9】本発明で使用するポリオレフィン組成物の未劣化及び劣化サンプルのDSCカーブを示す図である。

【図10】加熱アミン溶液でのIRGANOX1010及びIRGANOX1330の消耗を示す図である。

40

【図11】劣化後の試験サンプルの図である。

【図12】サンプルの劣化の機能として引張弾性係数及び歪みの変化を示す図である。

【図13】アミン溶液での劣化後の試験サンプルの断面を示す図である。

【図14】別の溶液での浸された時間関数として、IRGANOX1010の枯渇を示す図である。

【図15】別の溶液に浸された時間関数として、IRGANOX1330の枯渇を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

50

定義

用語「構成要素」は、カラム、管、カラムの筐体部などのような水性アミン溶液及び／または水性アミン流及び蒸気性アミンと接触する本発明に係るプラントの一部を構成する要素を意味する。

【0030】

用語「カラム」は、本体、少なくとも1つの挿入口、及び少なくとも1つの排出口を有する細長い構造を意味する。カラムは、例えば、円柱形または楕円形であり得る。

【0031】

用語「酸性ガス」は、水に溶解した際、pH7以下を示すガスを意味する。

【0032】

本明細書において、用語「ポリオレフィン」は、アルケン由来の単位を含むポリマーを意味する。好ましくは、ポリオレフィンは、 C_2 及び C_3 ポリオレフィンであり、それぞれエチレン及び／またはプロピレンに由来する単位を含む。

【0033】

本明細書において、用語「エチレンポリマー」は、エチレン由来の少なくとも50モル%単位を含むポリマーを意味する。

【0034】

本明細書において、用語「プロピレンポリマー」は、プロピレン由来の少なくとも50モル%単位を含むポリマーを意味する。

【0035】

用語「エチレンホモポリマー」及び「プロピレンホモポリマー」は、それぞれエチレン及びプロピレン由来の反復単位を実質的に含むポリマーを包含することを意味する。ホモポリマーは、例えば、適宜、エチレンまたはプロピレン由来の反復単位に対し、少なくとも99wt%、例えば100wt%含まれ得る。

【0036】

用語「エチレンコポリマー」は、エチレン及び少なくとも1つの他のモノマーから反復単位を含むポリマーを包含することを意味する。通常、コポリマーは、エチレン以外の少なくとも1つのモノマーからの反復単位に対し、少なくとも1wt%、より好ましくは少なくとも2wt%である。

【0037】

用語「ポリエチレンコポリマー」は、プロピレン及び少なくとも1つの他のモノマーからの反復単位を含むポリマーを包含することを意味する。通常コポリマーは、プロピレン以外の少なくとも1つのモノマーに対し、少なくとも1wt%、より好ましくは少なくとも2wt%である。

【0038】

用語「酸化防止剤」は、ポリオレフィンでのラジカル反応、したがって、本発明では分解工程を阻害することが可能な薬剤を意味する。

【0039】

用語「加水分解安定酸化防止剤」は、25℃、pH7で少なくとも3年の半減期を有する酸化防止剤を意味する (EPIWIN HYDROWIN program v1.67)。

【0040】

酸性ガス

酸性ガスは、例えば、 CO_2 、 H_2S 、 SO_2 、 CS_2 、 HCN 、 COS 、 NO_2 またはメルカプタンであり得る。しかし、高頻度で、酸性ガスは、 CO_2 であり得る。ガスは一般的に、石炭、有機廃棄物、または油の燃焼などのような酸化反応からの排気物中に存在する。

【0041】

アミン吸収液

酸性ガスの回収に使用されるアミン吸収液は、 CO_2 などのような酸性ガスの回収に提案されるまたは使用されている任意のアミン水溶液を含み得る。酸性ガスの回収に示唆さ

10

20

30

40

50

れるアミンの例としては、とりわけ、2009年8月8日付の米国特許第7585479 B号 (INSTITUTE FRANCAIS DU PETROLE) に挙げられ得る。本発明と関連して試験を行うアミンの例としては、AMP (2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール)、AEP (アミノエチルピペラジン)、MEA (モノエタノールアミン)、ピペラジン、及びその混合物が挙げられる。

【0042】

ポリオレフィン

好ましくは、ポリオレフィンは、エチレンポリマーまたはプロピレンポリマーであり、より好ましくはプロピレンポリマーである。

【0043】

プロピレンポリマー特性

本発明で使用される組成物中のプロピレンポリマーは、好ましくは、プロピレン由来の少なくとも80モル%単位を含む。より好ましくは、プロピレンポリマーは、プロピレン由来の少なくとも95モル%単位、特に好ましいのは、少なくとも99モル%単位を含む (例えば、97~99.9モル%単位)。

【0044】

プロピレンポリマーは、1つまたは複数のモノマーからの単位を含み得る。例えば、単位は、2、または4~10炭素原子を有する α -オレフィン由来のものがあり得る。r適切なモノマーの例としては、エチレン、ブター1-エン、ペンター1-エン、ヘキサー1-エン及びオクター1-エンを含む。エチレン及びブテンが好ましい。

【0045】

好ましいプロピレンポリマーは、2または4~10炭素原子を有する α -オレフィン由来の単位に対し、40モル%未満含まれる。またさらに好ましいプロピレンポリマーは、2または4~10炭素原子を有する α -オレフィン由来の単位に対し、20モル%未満、特に好ましくは、例えば5モル%未満など、10モル%未満含まれる。特に好ましいプロピレンポリマーは、ポリピレン由来の単位を本質的に含む (例えば、含有する)。

【0046】

また、より好ましくは、プロピレンポリマーは、ホモポリマーである。プロピレンホモポリマーは、熱耐性が高く、耐薬品性にも優れている。従って、本発明での使用に好ましい。

【0047】

プロピレンポリマーは、好ましくは、密度、 $855 \sim 946 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは、 $900 \sim 920 \text{ kg/m}^3$ 、さらに好ましくは、 $902 \sim 905 \text{ kg/m}^3$ である。

【0048】

プロピレンポリマーは、好ましくは、 $0.01 \sim 100 \text{ g/10分}$ 、好ましくは、 $0.05 \sim 20 \text{ g/10分}$ 、より好ましくは、 $0.1 \sim 2 \text{ g/10分}$ の範囲のメルトフローレート (MFR2) を有する。好ましくは、ポリピレンポリマーのメルトフローレート (MFR2) は、 2 g/10分 未満である。

【0049】

プロピレンポリマーは、好ましくは、 $130 \sim 171^\circ\text{C}$ 、より好ましくは、 $140 \sim 165^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ (例えば、約 $150 \sim 165^\circ\text{C}$) の範囲の融点を有する。

【0050】

プロピレンポリマーは、好ましくは、例えば、およそ30~70%、例えば、45~60%の結晶度を有する部分的に結晶体からなる。特に好ましくは、プロピレンポリマーは β -結晶相を含む。好ましくは、30~100%、より好ましくは50%超、またさらに好ましくは80%超の最終生成物に存在する結晶相が、 β 型である。 β 型の結晶体の存在は、ポリマーの耐薬品性を向上させることが分かっている。

【0051】

本発明で使用されるプロピレンポリマーは、好ましくは、構造的に均質である (例えば

10

20

30

40

50

、ゲルフリー)。好ましくは、プロピレンポリマーは、135℃でデカリンに可溶である。好ましくは、プロピレンポリマーの分子量分布(MWD)は、2~20、より好ましくは、2.5~8、またさらに好ましくは、3~7、例えば、約3.5~6.5の範囲である。

【0052】

分子量分布に関し、プロピレンポリマーは、単峰型または多峰型(例えば、双峰型)である。多峰型ポリマーの分子量特性は単一のピークを含まず、むしろ、ポリマーが2つ以上の別の生産成分を含むという事実による結果として、異なる平均分子量に集中する2以上のピークの組み合わせ(区別可能なものも不可なものもある)を含む。

【0053】

プロピレンポリマーが多峰型である場合、その成分はプロピレンホモポリマー、または、プロピレンコポリマーであり得る。しかし、好ましくは、このようなポリマーにおいて、プロピレンポリマー成分は、異なるコポリマーである。各プロピレン成分に対し、少なくとも20wt%、より好ましくは少なくとも30wt%、またさらに好ましくは少なくとも40wt%である多峰型プロピレンポリマーは、ポリマーの総量に基づき存在する。

【0054】

好ましくは、本発明のプロピレンポリマーは、分子量分布に関し単峰型である。

【0055】

本発明で使用される適切なプロピレンポリマーは、市販されている。例えば、b-PP BE60-7032は、Borealis ASより市販されている。

【0056】

あるいは、プロピレンポリマーは、既知の重合工程により調製され得る。

【0057】

エチレンポリマー特性

本発明の組成物に存在するエチレンポリマーは、好ましくは、エチレン由来の少なくとも80モル%単位を含む。またさらに好ましくは、エチレンポリマーは、エチレン由来の、少なくとも95モル%単位、特に好ましくは少なくとも99モル%単位を含む。

【0058】

エチレンポリマーは、1つまたは複数の他のモノマーからの単位を含み得る。単位は、例えば、3~10炭素元素を有する α -オレフィン由来のものが存在し得る。適切なモノマーの例としては、プロピレン、ブター1-エン、ペンター1-エンM、ヘキサー1-エン、及びオクター1-エンが含まれる。プロピレン及びブテンが好ましい。

【0059】

好ましいエチレンポリマーは、3~10炭素元素を有する α -オレフィン由来の単位40モル%未満を含む。またさらに好ましいエチレンポリマーは、3~10炭素元素を有する α -オレフィン由来の単位20持つ%未満、特に好ましくは10モル%未満、例えば5モル%未満を含む。特に好ましいエチレンポリマーは、エチレン由来の単位を本質的に含む(例えば、含有する)。

【0060】

またさらに好ましくは、エチレンポリマーはホモポリマーである。

【0061】

エチレンポリマーは、好ましくは、密度925~970kg/m³、より好ましくは、940~965kg/m³、またさらに好ましくは、960~965kg/m³である。

【0062】

エチレンポリマーは好ましくは0.0001~50g/10分、好ましくは0.001~10g/10分、より好ましくは、0.005~1g/10分の範囲のメルトフローレート(MFR2)を有する。好ましくは、エチレンポリマーのメルトフローレート(MFR2)は、0.5g/10分未満である。

【0063】

エチレンポリマーは好ましくは、0.001~200g/10分、好ましくは0.01

10

20

30

40

50

～50 g/10分、より好ましくは0.05～5 g/10分の範囲のメルトフローレート（MFR5）を有する。好ましくは、エチレンポリマーのメルトフローレート（MFR5）は、1 g/10分未満である。

【0064】

エチレンポリマーは、好ましくは、110℃超、より好ましくは120℃超、またさらに好ましくは125℃超（例えば、約128～132℃）の融点を有する。エチレンポリマーの最大融点は、150℃であり得る。

【0065】

エチレンポリマーは、また、好ましくは、例えば、およそ40～80%、例えば60～70%の結晶度を有する、部分的な結晶構造からなる。

10

【0066】

本発明のエチレンポリマーは好ましくは、構造的に均質である（例えば、ゲルフリー）。好ましくは、エチレンポリマーは、135℃でデカリンに可溶である。好ましくは、エチレンポリマーのMWDは、2～20、より好ましくは、3～10、またさらに好ましくは3.5～8、例えば約4～7の範囲である。

【0067】

エチレンポリマーは、分子量分布に関し、単峰型または多峰型（例えば、双峰型）であり得る。多峰型ポリマーの分子量特性は、単一のピークを含まず、むしろ、ポリマーが2つ以上の別の生成成分を含むという事実による結果として、異なる平均分子量に集中する、2つ以上のピークの組み合わせ区別可能なものも不可なものもある）を含む。

20

【0068】

エチレンポリマーが多峰型である場合、その成分は、エチレンホモポリマーまたはエチレンコポリマーであり得る。しかし、好ましくは、そのようなポリマーにおいて、エチレンポリマー成分は、異なるコポリマーである。各エチレン成分（例えばホモポリマー及びコポリマー）に対し、少なくとも20wt%、より好ましくは少なくとも30wt%、またさらに好ましくは少なくとも40wt%である多峰型エチレンポリマーは、ポリマーの総量に基づき存在する。

【0069】

好ましくは、本発明のエチレンポリマーは、分子量分布に関し、多峰型である。

【0070】

30

本発明で使用する適切なエチレンポリマーは、市販されている。例えば、BS2581は、Borealis ASより市販されている。あるいは、エチレンポリマーは、既知の重合工程より調製され得る。

【0071】

ポリオレフィンの機械的特性

本発明で使用するポリオレフィンの機械的特性は、好ましくは、以下の通りである。

【0072】

ポリオレフィン（例えば、エチレンまたはプロピレンポリマー）の引張弾性係数（1mm/分）は、好ましくは、500～5000MPa、より好ましくは、800～3000MPa、またさらに好ましくは、1000～2000MPaの範囲である。ポリオレフィンの降伏点での引張歪み（50mm/分）は、好ましくは、2～25%、より好ましくは、5～15%、またさらに好ましくは、8～12%の範囲である。ポリオレフィンの降伏点での引張応力（50mm/分）は、好ましくは、5～100MPa、より好ましくは、15～50MPa、またさらに好ましくは、20～40MPaの範囲である。

40

【0073】

ポリオレフィン（例えば、エチレンまたはプロピレンポリマー）の荷重たわみ温度（B法-0.45MPa）は、好ましくは、70～150℃、より好ましくは、80～130℃、またさらに好ましくは、90～120℃の範囲である。

【0074】

ポリオレフィン（例えば、エチレンまたはプロピレンポリマー）のビカット軟化温度A

50

50 (10 N) は、好ましくは、80～170℃、より好ましくは、100～165℃、またさらに好ましくは、120～160℃の範囲である。

【0075】

ポリオレフィン（例えば、エチレンまたはプロピレンポリマー）のノッチ付シャルピー衝撃強度（23℃）は、好ましくは、1～100 kJ/m²、より好ましくは、25～75 kJ/m²、またさらに好ましくは、40～60 kJ/m²の範囲である。

【0076】

ノッチ付シャルピー衝撃強度（-20℃）は、プロピレンポリマーにおいて、好ましくは、1～10 kJ/m²、より好ましくは、2.5～7.5 kJ/m²、またさらに好ましくは、4～6 kJ/m²、エチレンポリマーにおいて、好ましくは、1～40 kJ/m²、より好ましくは、5～35 kJ/m²、またさらに好ましくは、10～30 kJ/m²の範囲である。

10

【0077】

ポリオレフィンの安定化

ポリオレフィン類は、容易に酸素と反応する。そのような酸化反応は、分子鎖を切断し得り、機械的特性を低下させる要因として極めて重要である。そのような酸化反応の技術は、ポリオレフィン類の分解に関係することがある。

【0078】

ポリマーの分解は、化学的（例えば、水、酸、アミン、及び酸素などによる）にも、物理的（例えば、熱、UV光、高エネルギー放射、または機械的エネルギー）にも影響を受け得る。サービス寿命の間のポリオレフィンの分解度を決定する主要な要因は、温度、環境、及びポリオレフィンの安定化である。本発明で使用されるポリオレフィンは、理論上30年の長期間、60～100℃の温度で、MEAなどのアミン水溶液に晒される。

20

【0079】

本発明で使用されるポリオレフィンのサービス寿命は、特定の酸化防止剤を採用すること、特に、酸化防止剤と安定化剤を組み合わせる使用することにより、著しく向上する。理論に制約されることを望むものではないが、本発明で使用されるポリオレフィンのサービス寿命は、主に、添加される酸化防止剤及び安定化剤により決定されると信じられている。そのため、酸化防止剤／安定化剤が尽きるまで、ポリオレフィンは、有害な酸化から保護され、ポリオレフィンの機械的特性は、該期間の間、変化がない状態であるであろう。これに反して、酸化防止剤／安定化剤が尽き次第、酸化反応は加速し、機械的特性は、比較的早く低下するであろう。そのため、ポリオレフィン組成物において加水分解安定酸化防止剤の圧力は、本発明の重要な特徴である。

30

【0080】

加水分解安定酸化防止剤

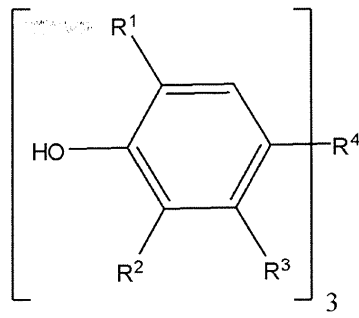
本発明で使用される組成物は、加水分解安定酸化防止剤を含む。加水分解安定酸化防止剤は、25℃、pH7で、好ましくは、少なくとも5年、より好ましくは、10年、またさらに好ましくは15年の半減期を有する（EPIWIN HYDROWIN program v1.67）。またさらに好ましくは、本発明で使用される加水分解安定酸化防止剤は、25℃、pH8で、少なくとも1年、より好ましくは2年、またさらに好ましくは5年の半減期を有する（EPIWIN HYDROWIN program v1.67）。加水分解安定酸化防止剤の半減期には上限はない。例えば、pH7では50年、pH8では40年であり得る。

40

【0081】

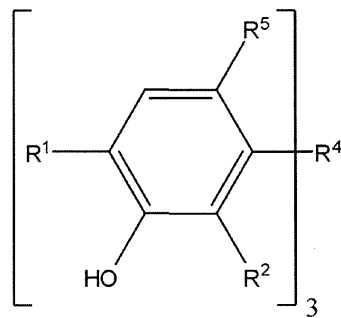
好ましくは、本発明で使用される酸化防止剤は、式（I）または（II）

【化 3】



10

(I)



20

(II)

(式中、

R^1 は、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

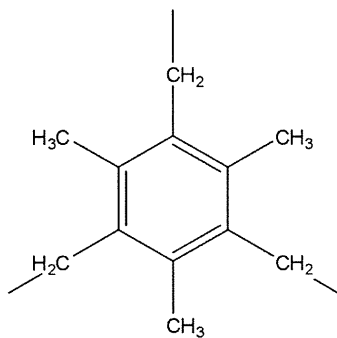
R^2 は、水素基、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^3 は、水素基またはメチル基であり、

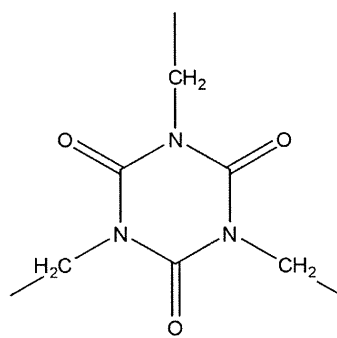
R^4 は、(a)、(b)、(c)、または (d)

【化 4】

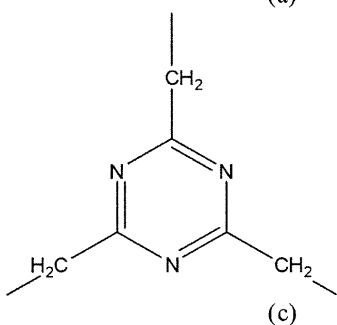
30



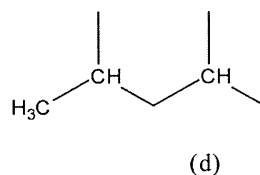
(a)



(b)



(c)



(d)

40

50

であり、

R^5 は、水素基またはフェニル基である) の加水分解安定酸化防止剤を含む。

【0082】

好ましい加水分解安定酸化防止剤は、 R^1 が、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基であり、特に *tert*-ブチル基であるものである。

【0083】

さらに、加水分解安定酸化防止剤は、 R^2 が、水素基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基であり、特に *tert*-ブチル基であるものである。

【0084】

さらに好ましい加水分解安定酸化防止剤は、 R^3 が水素基であるものである。

10

【0085】

またさらに好ましい加水分解安定酸化防止剤は、 R^4 が、群 (a)、(b)、または (c) であり、特に (a) であるものである。

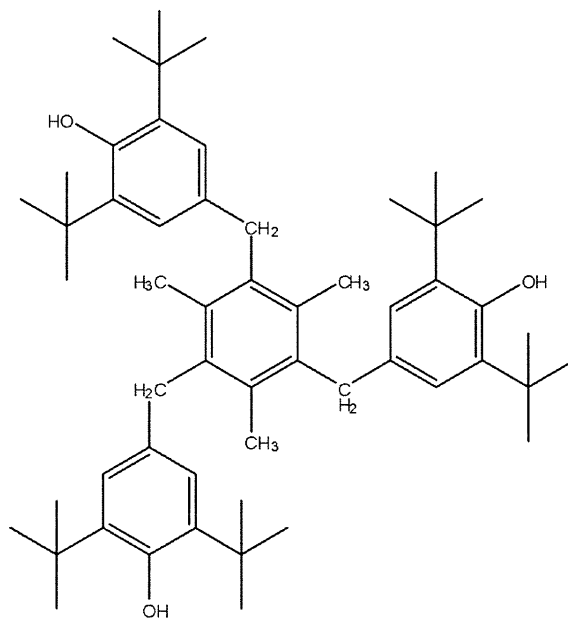
【0086】

特に好ましい加水分解安定酸化防止剤は、式 (I) のものである。

【0087】

特に好ましい加水分解安定酸化防止剤は、以下の式

【化5】



20

30

のものである。

【0088】

この加水分解安定化を有する酸化防止剤 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゼンは、商品名 IRGANOX 1330 として、BASF より、または商品名 Ethanox 330 (略称 IRGANOX 1330) として Albemarle より市販されている。

40

【0089】

合成ハイドロタルサイト

本発明で使用する組成物は、好ましくはハイドロタルサイト、特に合成ハイドロタルサイト (SHT) を含む。SHT は、また、陰イオン性粘土または層状複水酸化物とも称することがある。SHT において、マグネシウムカチオンは、水酸化物の形態で、6つの酸素により八面体的に囲われる。その後、八面体単位は、稜共有を介して、無限シートを形成する。シートは水素結合を介して互いの上部に積み上げられる。その後、格子状構造のマグネシウムのうちいくつかは、高荷電カチオン、例えば、 Al^{3+} により同形配置さ

50

れる際、得られる単一の $Mg^{2+} - Al^{3+} - OH$ 層全体では、陽電荷を得る。炭酸塩の形態における対アニオンも存在する。通常、SHTは、水酸化物の形態である。

【0090】

通常のハイドロタルサイトは、式 $Mg_{1-x}Al_x(CO_3)_{x/2}(OH)_2 \cdot mH_2O$ (式中、 $0 < x \leq 0.5$) で表される。好ましくは、ハイドロタルサイトは、式 $Mg_{4.5}Al_2(CO_3)(OH)_{13} \cdot 3.5H_2O$ のものである。

【0091】

好ましくは、ハイドロタルサイトは、 $1 \sim 5 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは、 $1.5 \sim 3 \text{ g/cm}^3$ の範囲の密度を有する。

【0092】

好ましくは、本発明の組成物に存在するハイドロタルサイトは、平均粒子径が $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ 、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.8 \text{ mm}$ 、またさらに好ましくは、 $0.30 \sim 0.60 \text{ mm}$ である。好ましくは、粒子のうち少なくとも $75\% \text{ vol}$ は、 1 mm 未満の大きさであり、より好ましくは粒子のうち少なくとも $80\% \text{ vol}$ は、 1 mm 未満の大きさであり、またさらに好ましくは粒子のうち $85\% \text{ vol}$ は、 1 mm 未満の大きさである。

【0093】

特に好ましくは、本発明の組成物に存在するハイドロタルサイトは、界面活性剤で塗布される。

【0094】

好ましくは、本発明の組成物に存在するハイドロタルサイトは、 $1 \sim 5 \text{ Mohs}$ 、より好ましくは、 $1.5 \sim 3 \text{ Mohs}$ の硬度を有する。

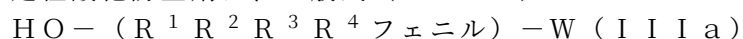
【0095】

本発明で使用される合成ハイドロタルサイトは、例えば、DHT-4AまたはDHT-4Vとして、Kyowa Chemical Industry Co. より市販されている。

【0096】

熱安定性酸化防止剤

本発明で使用される組成物は、好ましくは、熱安定性酸化防止剤を含む。好ましい熱安定性酸化防止剤は、一般式 (IIIa)



(式中、

R^1 及び R^4 は、フェノール残基の2-位及び6-位にあり、同一であっても異なってもよく、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基の群より選択され、

R^2 及び R^3 は、独立して、Hまたは $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基であり、

Wは、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ カルボン酸アルキル基、または、式 $HO-(R^1R^2R^3R^4 \text{ フェニル})-$ (式中 $R^1 \sim R^4$ は、前述のように定義されるもの) の別の群より置換される $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基である) のフェノール化合物である。

【0097】

式 (IIIa) の好ましい化合物において、 R^1 及び R^4 は、同一である。特に好ましくは、 R^1 及び R^4 は、分岐アルキル基である。特に好ましくは、 R^1 及び R^4 は、tert-ブチル基、イソプロピル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アダマンチル基より選択される。

【0098】

さらに好ましい熱安定性酸化防止剤は、式 (IIIb)

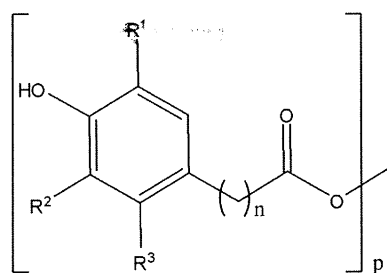
10

20

30

40

【化 6】



(IIIb)

10

(式中、

R^1 は、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^2 は、水素基、 C_{1-18} アルキル基、 C_{5-12} シクロアルキル基、フェニル基、または C_{7-9} フェニルアルキル基であり、

R^3 は、水素基またはメチル基であり、

n は、0 または 1～6 の整数であり、

p は、2～6 の整数である) のものである。

【0099】

20

式 (IIIb) の好ましい熱安定化酸化防止剤は、 R^1 が *tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基、特に *tert*-ブチル基であるものである。

【0100】

式 (IIIb) のさらに好ましい熱安定化酸化防止剤は、 R^2 が、水素基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基、またはフェニル基、特に *tert*-ブチル基であるものである。

【0101】

式 (IIIb) のさらに好ましい熱安定化酸化防止剤は、 R^3 が水素基であるものである。

【0102】

30

式 (IIIb) のまたさらに好ましい熱安定化酸化防止剤は、 n が 1、2、または 3、特に 2 であるものである。

【0103】

式 (IIIb) のまたさらに好ましい熱安定化酸化防止剤は、 p が 4 であるものである。

【0104】

本発明の組成物に存在する熱安定化酸化防止剤の代表例としては、

ー2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール；

ーペンタエリスリチル-テトラキス (3- (3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオン酸塩；

40

ーオクタデシル 3- (3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオン酸塩；

ー1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ベンゼン；

ー2, 2'-チオジエチレン-ビス- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) -プロピオン酸塩；

ーカルシウム- (3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) モノエチル-ホスホン酸塩) ；

ー1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート；

50

ービスー (3, 3ービスー (4'ーヒドロキシー3'ーtert.ーブチルフェニル) 酪酸)ーグリコールエステル;

ー4, 4'ーチオビス (2ーtert.ーブチルー5ーメチルフェノール);

ー2, 2'ーメチレンービス (6ー (1ーメチルーシクロヘキシル) パラークレゾール);

ーN, N'ーヘキサメチレンービス (3, 5ージーtert.ブチルー4ーヒドロキシーヒドロシンナムアミド);

ー2, 5, 7, 8ーテトラメチルー2 (4', 8', 12'ートリメチルトリデシル) クロマンー6ーオール;

ー2, 2'ーエチリデンビス (4, 6ージーtert.ーブチルフェノール);

ー1, 1, 3ートリス (2ーメチルー4ーヒドロキシ (hydrosy)ー5ーtert.ーブチルフェニル) ブタン;

ー1, 3, 5ートリス (4ーtert.ーブチルー3ーヒドロキシー2, 6ージメチルベンジル)ー1, 3, 5ートリアジンー2, 4, 6ー (1H, 3H, 5H)ートリオン;

ー3, 9ービス (1, 1ージメチルー2ー (βー (3ーtert.ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) プロピオニルオキシ) エチル)ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン;

ー1, 6ーヘキサンジイルービス (3, 5ービス (1, 1ージメチルエチル)ー4ーヒドロキシベンゼンープロパン酸塩);

ー2, 6ージーtert.ーブチルー4ーノニルフェノール;

ー1, 3, 5ートリス (2ーヒドロキシエチル)ーsートリアジンー2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)ートリオンを有する3, 5ージーtert.ーブチルー4ーヒドロキシヒドロけい皮酸 トリエステル;

ー4, 4'ーブチリデンビス (6ーtert.ブチルー3ーメチルフェノール);

ー2, 2'ーメチレンービス (4ーメチルー6ーtert.ーブチルフェノール);

ー2, 2ービス (4ー (2ー (3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシヒドロシンナモイルオキシ)) エトキシーフェニル)) プロパン;

ートリエチレングリコールービスー (3ーtert.ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) プロピオン酸塩;

ーベンゼンプロピオン酸, 3, 5ービス (1, 1ージメチルエチル)ー4ーヒドロキシー, C13ーC15ー分岐及び直鎖アルキルエステル;

ー6, 6'ージーtert.ーブチルー2, 2'ーチオジーpークレゾール;

ージエチル ((3, 5ービス (1, 1ージメチルエチル)ー4ーヒドロキシフェニル) メチル) ホスホン酸塩;

ー4, 6ービス (オクチルチオメチル) oークレゾール;

ーベンゼンプロピオン酸, 3, 5ービス (1, 1ージメチルエチル) 4ーヒドロキシー, C7ーC9ー分岐及び直鎖アルキルエステル;

ー1, 1, 3ートリス [2ーメチルー4ー [3ー (3, 5ージーtーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオニルオキシ]ー5ーtーブチルフェニル] ブタン; 及び

ーpークレゾール及びジシクロペンタジエンのブチル化反応生成物を含む。

【0105】

好ましい熱安定化酸化防止剤は、

ーペンタエリスリチルーテトラキス (3ー (3', 5'ージーtert.ーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ープロピオン酸塩;

ーオクタデシル 3ー (3', 5'ージーtert.ーブチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオン酸塩;

ー1, 3, 5ートリメチルー2, 4, 6ートリスー (3, 5ージーtert.ーブチルー4ーヒドロキシフェニル) ベンゼン;

ー1, 3, 5ートリス (3', 5'ージーtert.ーブチルー4'ーヒドロキシベンジ

10

20

30

40

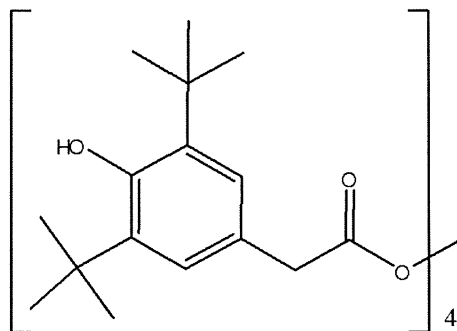
50

ル)ーイソシアヌレート；
 ービスー(3, 3ービスー(4'ーヒドロキシー3'ーtert.ーブチルフェニル)酪酸)ーグリコールエステル；及び
 ー3, 9ービス(1, 1ージメチルー2ー(βー(3ーtert.ーブチルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)ープロピオニルオキシ)エチル)ー2, 4, 8, 10ーテトラオキサスピロ(5, 5)ウンデカン
 である。

【0106】

特に好ましい熱安定化酸化防止剤は、以下の式

【化7】



のものである。

【0107】

この熱安定化酸化防止剤は、商品名IRGANOX1010(略称IRGANOX1010)として、BASFより市販されている。

【0108】

有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤

本発明で使用される組成物は、好ましくは、有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤を含む。好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、式(IVa)

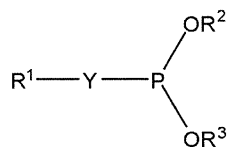
ビス(R¹)ージイソデシルペンタエリスリトールジフォスファイト (IVa)

(式中、R¹は、C₁ー6アルキル基により任意に置換されるC₁ーC₂₅アルキル基群、またはC₆ー10アリール基群より選択される)のものである。

【0109】

さらに好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、式(IVb)

【化8】



(IVb)

(式中、

Yは、直接結合される、またはーOーであり、

R¹、R²及びR³は、独立して、1～30個の炭素を有する置換または非置換アルキル基、5～12個の炭素を有する置換または非置換シクロアルキル基、6～10個の炭素を有する置換または非置換アリール基、または式(V)

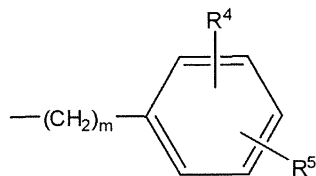
10

20

30

40

【化 9】



(V)

(式中、

10

mは、1～3の範囲の整数であり、

R⁴及びR⁵は、独立して、C₁～C₁₈アルキル基またはC₅～C₁₂シクロアルキル基である)の群から選択される)のものである。

【0110】

R¹、R²及びR³の群に任意に存在する置換体は、好ましくは、ハロゲンC₁～C₆アルキル基、C₁～C₆アルコキシ基、またはCOOC₁～C₆から選択される。特に好ましくは、置換体は、C₁～C₆アルキル基、例えば、tert-ブチル基である。

【0111】

式(V)の好ましい群は、R⁴及びR⁵が、C₁～C₁₈アルキル基、より好ましくは、C₁～C₆アルキル基、例えば、C₄アルキル基であるものである。好ましくは、R⁴及びR⁵は、tert-ブチル基である。

20

【0112】

好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、Yが-O-である式(IVb)のものである。

【0113】

より好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、R²及びR³が、置換または非置換アリール基、特に、置換アリール基、例えば、フェニル基である式(IVb)のものである。好ましい置換体群は、C₁～C₆アルキル基、例えばtert-ブチル基である。

【0114】

30

より好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、R¹が置換または非置換アリール基、特に置換アリール基、例えば、フェニル基である式(IVb)のものである。好ましい置換体群は、C₁～C₆アルキル基、例えば、tert-ブチル基である。

【0115】

本発明の組成物に存在し得る有機亜リン酸またはホスホニト系酸化防止剤の代表例は、
 - トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)亜リン酸塩;
 - テトラキス-(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジ-ホスホニト
 - ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ペンタエリスリチル-ジ-亜リン酸塩;
 - ジーステアリル-ペンタエリスリチル-ジ-亜リン酸塩;
 - トリス-ノニルフェニル亜リン酸塩;
 - ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリチル-ジ-亜リン酸塩;
 - 2, 2'-メチレン-ビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチル-亜リン酸塩;
 - 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシル亜リン酸塩-5-tert-ブチルフェニル)ブタン;
 - 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)亜リン酸塩;
 - ビス(2, 4-ジクミルフェニル)ペンタエリストールジホスファイト;

40

50

ービス（２－メチルー４，６－ビス（１，１－ジメチルエチル）フェニル）亜リン酸エチルエステル；
 ー２，２’，２’－ニトリロトリエチル－トリス（３，３’，５，５’－テトラ－ｔ－ブチル－１，１’－ビフェニル－２，２’－ジイル）亜リン酸塩）；
 ー亜リン酸，環状ブチルエチルプロパンジオール，２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェニルエステル；
 ービス（２，４，６－トリ－ｔ－ブチルフェニル）ーペンタエリスリチル－ジ－亜リン酸塩；
 ー２，２’－エチリデンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）フルオロホスホニト
 ー６－（３－ｔ－ｒ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロポキシ）ー
 ２，４，８，１０－テトラ－ｔ－ブチルジベンゾ（ｄ，ｔ）（１．３．２）ジオキサホスフェピン；及び
 ーテトラキス－（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）ー４，４’－ビフェニレン－ジ－ホスホニト
 を含む。

10

【０１１６】

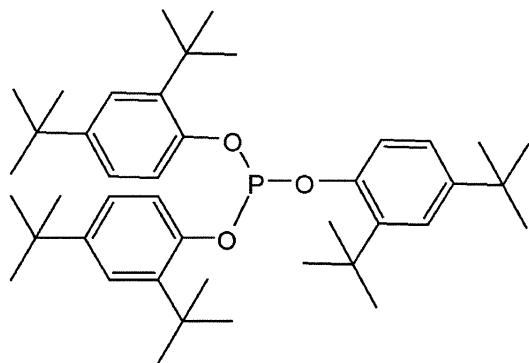
好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、
 ーテトラキス－（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ー４，４’－ビフェニレン－ジ－ホスホニト；
 ービス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリチル－ジ－亜リン酸塩；
 ージーステアリル－ペンタエリスリチル－ジ－亜リン酸塩；及び
 ービス（２，４－ジクミルフェニル）ペンタエリス－トールジホスファイト
 である。

20

【０１１７】

特に好ましい有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤は、以下の式

【化１０】



30

のものである。

【０１１８】

この酸化防止剤は、商品名 I r g a f o s 168（略称 A O 168）として、B A S Fより市販されている。

40

【０１１９】

スルホン酸塩系酸化防止剤

本発明で使用される組成物は、好ましくは、スルホン酸塩系酸化防止剤を含む。それら酸化防止剤は、ヒドロパーオキサイド類の分解に作用すると信じられている。好ましいスルホン酸塩系酸化防止剤は、ラウリン酸またはステアリン酸由来のものである。

【０１２０】

好ましいスルホン酸塩系酸化防止剤は、カルボン酸がC₁～C₁₀アルキルカルボン酸類から選択される、ジ（C₁～C₂₀）アルキル基－S－ジカルボン酸塩類である。

50

【0121】

本発明の組成物で使用され得るスルホン酸塩系酸化防止剤の代表例としては、
 -ジーステアリルチオージプロピオン酸塩；
 -ジパルミチル／ステアリルチオージプロピオン酸塩；
 -ジラウリルチオージプロピオン酸塩；
 -ジトリデシルチオージプロピオン酸塩；
 -ジミリスチルチオージプロピオン酸塩；
 -ペンタエリトリトールオクチルチオジプロピオン酸塩；
 -ラウリルスステアリルチオージプロピオン酸塩；
 -ジオクタデシルジスルフィド；
 -ジ-tert-ドデシルジスルフィド；及び
 -ペンタエリトリトールテトラキス-（3-ラウリルチオプロピオン酸塩）が挙げられる。

10

【0122】

ペンタエリトリトール テトラキス（B-ラウリルチオプロピオン酸塩）（CAS 29598-76-3）、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸塩（CAS 693-36-7）、及びジラウリル-3, 3'-チオジプロピオン酸塩（CAS 123-28-4）が好ましい。特に好ましいスルホン酸塩系酸化防止剤は、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオン酸塩（DSTDP）である。これは、商品名 Irganox PS 802-FLとして、BASFより市販されている。

20

【0123】

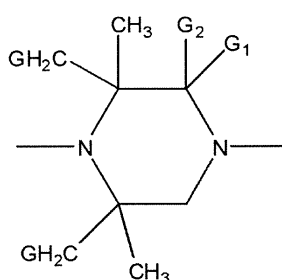
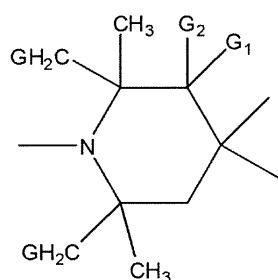
ヒンダードアミン系酸化防止剤

本発明で使用される組成物は、好ましくは、立体障害アミン系酸化防止剤をも含む。好ましい立体障害アミン系酸化防止剤は、500 g/mol超の分子量を有する。

【0124】

本発明の組成物で使用される特に好ましいアミン系酸化防止剤は、式（VI）

【化11】



30

(VI)

（式中、

Gは、水素基またはメチル基であり、

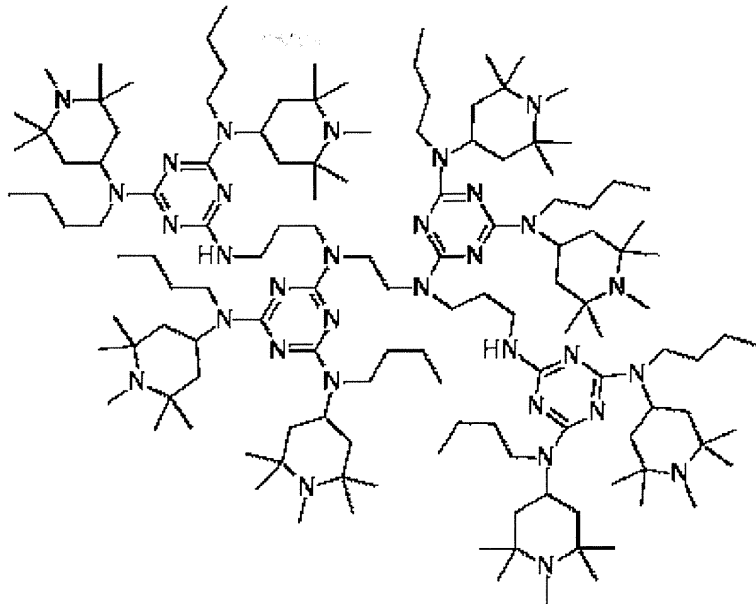
G₁ 及び G₂ は、水素基、メチル基、または共に=Oである）のラジカルを含む。

【0125】

特に好ましいアミン系酸化防止剤は、以下の式

40

【化 1 2】



のものである。

【0126】

この酸化防止剤は、商品名 Chimassorb 119として、BASFより市販されている。

【0127】

他の添加物

本発明で使用される組成物は、任意に、他の従来の添加物を含む。適切な添加物の代表例としては、造核剤（aまたはb、好ましくはb、造核剤）、光安定剤、着色料、帯電防止剤、潤滑剤、カーボンブラック、及び難燃剤が挙げられる。充填剤（例えば、タルク）も存在し得る。

【0128】

組成物の調合

ポリオレフィンを、従来技術、例えばブレンドにより、酸化防止剤及び任意にSHTと、同様に組成物中に存在する別の添加物とも混合する。好ましい組成物は、直接ポリマー生成装置による、すなわち、1) ポリマー粉末へ全ての添加剤を添加し、続いて、押出配合とペレット化を行うことによる、または2) 不足している添加物を市販のポリマー（P1）に、好ましくはP1と同種のポリマーに不足する添加物のマスターバッチ（MB）を介して混合することによる調製か、または直接P1への添加物の好ましい添加による調製かいずれかで可能である。1) 及び2) の両方において、全てのブレンド物は、押出配合され、ポリマーにおける添加物の最適な配分を得る。

【0129】

本発明で使用される好ましい組成物は、ポリオレフィン、加水分解安定酸化防止剤、及びSHTを含む。本発明で使用される他の好ましい組成物は、ポリオレフィン、加水分解安定酸化防止剤、及び熱安定性酸化防止剤を含む。特に好ましい組成物は、ポリオレフィン、加水分解安定酸化防止剤、熱安定性酸化防止剤、及びSHTを含む。本明細書において前述の組成物は、さらに、有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤、及び／またはチオエーテル系酸化防止剤を含むことが特に好ましい。

【0130】

本発明で使用される好ましい組成物は、

(i) ポリオレフィン、好ましくはプロピレンポリマー、

(ii) 加水分解安定酸化防止剤、好ましくは式IまたはIIの化合物、例えば、IRGANOX 1330、

(i i i) 合成ハイドロタルサイト、

(i v) 熱安定性酸化防止剤、好ましくは式 I I I の化合物、例えば、I R G A N O X 1 0 1 0、

(v) 有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤、好ましくは式 I V の化合物、例えば、I r g a f o s 1 6 8、及び

(v i) チオエーテル系酸化防止剤、好ましくはジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネートを含む。

【0131】

組成物中に存在するポリオレフィン、好ましくはプロピレンポリマーの量は、好ましくは、55～99.8wt%、またさらに好ましくは、90～99.5wt%、例えば、98～99.5wt%である。

10

【0132】

組成物中に存在する加水分解安定酸化防止剤、好ましくは式 I または I I の化合物の量は、好ましくは、100～10,000wt ppm、またさらに好ましくは、2000～8000wt ppm、例えば、3000～6000wt ppmである。

【0133】

組成物中に存在する合成ハイドロタルサイトの量は、好ましくは、100～10000wt ppm、またさらに好ましくは、250～5000wt ppm、例えば、1000～3000wt ppmである。

20

【0134】

組成物中に存在する熱安定性酸化防止剤、好ましくは式 I I I の化合物の量は、好ましくは、100～10000wt ppm、またさらに好ましくは、500～6000wt ppm、例えば、1000～4000wt ppmである。

【0135】

組成物中に存在する有機亜リン酸塩系またはホスホニト系酸化防止剤、好ましくは式 I V の化合物の量は、好ましくは、100～5000wt ppm、またさらに好ましくは、300～3000wt ppm、例えば、500～2000wt ppmである。

【0136】

組成物中に存在するチオエーテル系酸化防止剤、好ましくは、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネートの量は、好ましくは、500～10000wt ppm、またはさらに好ましくは、1000～8000wt ppm、例えば、2000～6000wt ppmである。

30

【0137】

組成物中に存在する全酸化防止剤の総量は、好ましくは、400～35000wt ppm、またさらに好ましくは、2000～25000wt ppm、例えば、4000～18000wt ppmである。

【0138】

組成物の特性

単一の平板に関する実施例の部分に記載される方法により決定される組成物の好ましい特性は以下の通りである。

40

【0139】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物中の加水分解安定酸化防止剤の量は、元々存在する量に対し、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、さらに好ましくは少なくとも85%である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物中の加水分解安定酸化防止剤の量は、元々存在する量に対し、少なくとも70%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも80%である。

【0140】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物

50

の増加質量は、好ましくは1%未満、より好ましくは0.5%未満、またさらに好ましくは0.3%未満である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の増加質量は、好ましくは、2%未満、より好ましくは、1%未満、またさらに好ましくは0.75%未満である。

【0141】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の引張弾性係数は、未劣化の組成部の引張弾性係数に対し、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の引張弾性係数は、未劣化の組成部の引張弾性係数に対し、少なくとも75%、好ましくは少なくとも80%、より好ましくは少なくとも85%である。

10

【0142】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の降伏点における応力は、未劣化の組成物の降伏点における応力に対し、少なくとも85%、好ましくは少なくとも90%、より好ましくは少なくとも95%である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の降伏点における応力は、未劣化の組成物の降伏点における応力に対し、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、さらに好ましくは少なくとも90%である。

【0143】

20

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の降伏点における歪みは、未劣化の組成物の降伏点における歪みに対し、150%未満、好ましくは145%未満、より好ましくは140%未満である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の降伏点における歪みは、未劣化の組成物の降伏点における歪みに対し、155%未満、好ましくは150%未満、より好ましくは145%未満である。

【0144】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の破断点における応力は、未劣化の組成物の破断点における応力に対し、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の破断点における応力は、未劣化の組成物の破断点における応力に対し、少なくとも80%、好ましくは少なくとも85%、より好ましくは少なくとも90%である。

30

【0145】

アミンの未使用30%水溶液、例えば、80℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の破断点における歪みは、未劣化の組成物の破断点における歪みに対し、少なくとも70%、好ましくは少なくとも75%、より好ましくは少なくとも80%である。またさらに好ましくは、アミンの未使用30%水溶液、例えば、95℃で12週間、MEAに晒した後の組成物の破断点における歪みは、未劣化の組成物の破断点における歪みに対し、少なくとも65%、好ましくは少なくとも70%、より好ましくは少なくとも75%である。

40

【0146】

適用

本発明は、CO₂など酸性ガスの回収用カラムに関する。上述のように、本工程は、通常、例えば、CO₂を含有する排気ガスを、ガスを上方に流し、カラムの1つまたは複数接触部分にある薄い吸収剤（CO₂含有の低い）を逆流させる吸収カラムの下部に導入することを含む。接触部分は、吸収剤とガス間の接触領域を増やすため、構造的または無作為な筐体を任意に含む。接触部分を出発した後、ガスは通常洗浄され、その後、カラムの上部にある管を通り引き下げられる。

【0147】

濃吸収剤（CO₂の含有量が多い）、大抵アミンは通常、回収され（例えば、回収トレ

50

イにおいて)、カラムの下部にある管により引き下げられる。それは、再生または脱着カラムに与えられ、 CO_2 及び水蒸気の流れに対し、下方に、逆流する。好ましくは、 CO_2 及び水蒸気の流れは、スチーム加熱リボイラを通り脱着器の下部から薄い吸収剤の分画を加熱することにより、発生する。脱着器の下部から、薄い吸収剤は、吸収カラムへ戻り得る。好ましくは、脱着器の情報部には洗浄部があり、 CO_2 及び水蒸気は、脱着カラムの上部から管を通り引き下げられ、脱着コンデンサで冷却される。

【0148】

従って、吸収カラム及び再生(脱着)カラムは、高温で、長時間、アミン吸収剤に晒され、上述のような材料劣化や損失といった問題を負う。そのため、本発明のカラムは、吸収カラムまたは再生カラムであり得る。しかし、最も好ましくは、カラムが吸収カラムであることである。

10

【0149】

カラムの内面全体には、本明細書において前述のポリオレフィン組成物を備え得る。あるいは、内面の一部にのみ、ポリオレフィン組成物を備え得る(例えば、吸収剤との接触が生じるカラムの部分の内面(接触部分と称する)にのみ、ポリオレフィン組成物を備え得る。カラムの内面にある他の部分の表面、例えば、回収プレート、トレイ、配管も、本明細書に記載されるようにポリオレフィン組成物で被膜または内張りされ得る。

【0150】

カラムは、本明細書において前述のポリオレフィン組成物で構成され得る。しかし、より好ましくは、カラムは、コンクリート、金属または複合材料で構成される。この場合、内面は、該カラムの内部を該ポリオレフィン組成物で被膜することにより形成される。あるいは、好ましくは、内面は、ポリオレフィン組成物を含むライナーを該カラムの内部に固定することにより、形成され得る。

20

【0151】

いくつかのライナーにおいて、ライナーをカラムの壁に取り付けるアンカーは、該ポリオレフィン組成物を含む。あるいは、アンカーは異なる組成物を備え得る。

【0152】

本発明のライナーは、糖分やの従来の形態であり得る。例えば、ライナーは、シート、型材、またはチューブの形態、好ましくはシート及び型材であり得る。ライナーの厚さは好ましくは、0.5~50mm、より好ましくは、2~20mm、例えば4~12mmの範囲である。

30

【0153】

本発明は、上述のものと同様の操作状況に晒される酸性ガス回収工程に使用される他の装置及び部分にも関する。それは、例えば、カラム及び配管に使用される挿入物(例えば、カラム筐体物質、トレイなど)を含む。

【0154】

本発明のライナー、カラム、挿入物、配管、及び装置は、酸性ガス、例えば、 CO_2 を回収する方法で使用され得る。しかし、最も好ましくは、それらは、アミン、特に1つまたは複数のアミン水溶液を吸収剤として使用する方法で使用される。

【0155】

使用する好ましい吸収剤は、4~12個の炭素有する脂肪族または環状脂肪族アミン、4~12個の炭素有するアルカノールアミン、1または2個のアルキレン基と共にある1または2個の窒素が5、6、または7員環を形成する環状アミン、上述のものの混合物、及び上述のアミンとその混合物の水溶液がある。使用され得るアミンの代表例としては、モノエタノールアミン(MEA)、ジエタノールアミン(DEA)、トリエタノールアミン(TEA)、ジエチルエタノールアミン(DEEA)、ジイソプロピルアミン(DIPA)、アミノエトキシエタノール(AEE)、メチルジエタノールアミン(MDEA)、ピペラジン(PZ)、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール(AMP)、及び上述のものの混合物並びに上述のものの水溶液を含む。

40

【0156】

50

本発明のカラム、ライナー、装置の構造は、従来のもの、及び従来技術に記載されるものである。図1は、通常の吸収カラムを図解する。図2は、吸収カラム及び再生カラムを含む通常の装置を図解する。

【0157】

図1を参照すると、一般的に冷却された燃焼ガスは、吸収カラム2の下部にある注入チャンバ1に導入される。注入チャンバ1から、ガスは、吸収カラム内を上方に流れ、1つまたは複数の接触部3、4において、液体吸収剤、例えば、アミン溶液に逆流する。図解する吸収カラムは、連続する2つの接触部3、4に提供されるが、そのような部分の数は含まれない。接触部3、4を出発した後、ガスは、洗浄部5において、逆流する水により洗浄され、ガス流中のアミンを除去する。洗浄水は、ライン6を介して導入され、洗浄部5の上部で噴霧される。水は洗浄部の下部にあるプレート7で回収され、ライン8を介して除去される。洗浄されたガス流における水滴は、好ましくはCO₂を消耗した排気ガスを、ライン10を通し引き込む前にデミスタ部9で除去される。カラム2は、上部に複数の水部または他の種類の研磨／洗浄部を含み得る。通常、ガス中に元々存在するCO₂の80～99%が吸収により除去される。

10

【0158】

吸収剤は、ライン11を介してカラムに導入され、液体散布手段を用いて上部接触部の上部に噴霧される。吸収剤は、上部接触部4を通り流れ、吸収プレート12で回収される。吸収剤はライン13を介して引き込まれ、下部接触部3の上部で噴霧される。下部接触部3を通り流れた後、吸収剤及びそこを通り吸収されるCO₂は、カラムの下部から回収され、ライン14を介し引き込まれる。

20

【0159】

吸収ステップにおける吸収剤の温度は、一般的に約30～100℃であり、1つのカラムを使用する場合、例えば、カラム上部では30～70℃、カラムの下部では30～100℃である。吸収ステップ全体の圧力は、一般的に約0.5～20bara、好ましくは約0.7～12bara、特に好ましくは0.7～6baraである。

【0160】

図2を参照すると、再生カラム15において、CO₂濃吸収剤は、下方に流れ、放出されるCO₂と水蒸気との流れは逆流し、再生リボイラ16において吸収剤のうちいくつかを加熱することにより、任意に発生する。薄吸収剤は、排出口17を通り再生カラムを出発する。該薄吸収剤の一部は、加熱され、加熱吸収剤及びライン18を通り再生カラムに再度導入される蒸気を産する再生ボイラ16に導入される。下部からのカラムの加熱は、カラムの下部から上部まで安定した状態の段階的な温度を与え、上部の温度は、カラムの実設計に依拠して下部より低く約10～50℃である。通常の再生カラムにおいて、カラム下部の温度は、約120℃上部の温度は約10～50℃未満である。

30

【0161】

再生ボイラに導入されない薄吸収剤は、ライン19を通り吸収カラムに戻り再利用され、ライン14にある濃吸収剤に反して熱交換機20において冷却される。熱交換機20において、比較的冷たいCO₂濃吸収剤は、約120℃の温度で脱着装置を出発する比較的熱い吸収剤に反して加熱される。

40

【0162】

吸収剤から放出されるCO₂及び水蒸気は、ライン21を通り再生カラムから引き込まれる。ライン中のガスは、還流冷却装置22において冷却され、主にCO₂分離器23においてCO₂を含む、残留ガスから分離される水を凝縮する。ライン24に引き込まれたCO₂は、さらに例えば乾燥、圧縮及び／または析出といった処理をされ得る。CO₂分離器において凝縮された水は、ライン25を通り引き込まれ、再生カラムの上部に汲み戻される。

【0163】

本発明のカラム及びライナーは、国際公開公報第2008/108657号、国際公開公報第2008/063079号、国際公開公報第2008/130244号、米国公報

50

第2010/0029466号、国際公開公報第2009/035340号、国際公開公報第2009/108064号、国際公開公報第2010/102877号、及び国際公開公報第2010/142716号に記載される方法で使用され、その内容全体は、参照により本明細書に組み込まれる。

【0164】

実施例

まず、下記の非限定の実施例を参照して、本発明を説明する。

【0165】

分析試験

明細書及び実施例に記載される値は、以下の試験に従い計測される。

10

【0166】

メルトフローレート (MFR) は、ISO 1133に従い決定され、g/10分で示される。MFRは、ポリマーの融解粘度の指標ある。MFRは、PPでは230℃、PEでは190℃で決定される。メルトフローレートを決定する上での負荷は、通常、下付き文字で示され、例えば、MFR 2は、2.16 kgの負荷で計測され、MFR 5は、5 kgの負荷で計測される。

【0167】

密度は、ISO 1183に従い計測される。

【0168】

重量平均分子量 M_w 及び分子量分布 ($MWD = M_w / M_n$ (式中、 M_n は数平均分子量であり、 M_w は、重量平均分子量である)) は、ISO 16014-4:2003に基づく方法により計測される。屈折率検出器及びオンライン粘度計を備える、Waters製150CV plus instrumentを、Waters製3×HT6E styragel カラム (スチレン-ジビニルベンゼン) 及び1, 2, 4-トリクロロベンゼン (TCB, 250 mg/L 2, 6-ジ tert ブチル-4-メチルフェノールを用いて安定化) を、140℃、1 mL/分の一定の流量で溶媒として使用する。500 mLのサンプル溶液を分析分、挿入した。カラムのセットを、ユニバーサルキャリブレーション (ISO 16014-2:2003に従い)、1.05 kg/mol~11600 kg/molの範囲の10 狭いMWDポリスチレン (PS) 標準を用いて、校正した。Mark Houwink 定数を、ポリスチレン及びポリエチレン (PSでは、 $K: 1.9 \times 10^{-3} \text{ dL/g}$ 、及び $a: 0.655$ 、並びにPPでは、 $K: 1.9 \times 10^{-3} \text{ dL/g}$ 、及び $a: 0.725$) を使用した。全てのサンプルを0.5~3.5 mgのポリマーを4 mL (140℃) 安定化TCB (移動相と同様) に溶解し、2時間140℃で保持し、GPC装置にサンプリングする前に時折振とうさせ、160℃でさらに2時間保持した。

20

30

【0169】

モノマーの量は、 ^{13}C -NMRを用いて校正されたフーリエ変換赤外分光分析 (FTIR) の決定に基づく既知の手段で決定することができる。

【0170】

融解温度 (T_m)、結晶化温度 (T_c) 及び結晶化度 (X_c) をISO 11357に従い計測した。サンプルを圧縮成型から0.2 mmフィルムに切断した。計測は、以下の状況で行った。

40

【表 1】

表 1

段階	温度プログラム	加熱/冷却率	時間
		℃/分	分
第 1 加熱	20～225℃	10	
等温	225℃		5
冷却	225～20℃	-10	
等温	20℃		1
第 2 加熱	20～225℃	10	

10

【0171】

T_m及びX_cを、第2加熱から決定した。結晶化度(X_c)を、209 J/g当量の100%PPの融解エンタルピーを使用して算出した。

【0172】

β含有量を、広角X線回析(WAXD)により計測する。PPサンプルのWAXDスキャンα晶相((110)、(130)、及び(040)面に応じて3つのピーク)とβ晶相((300)面により1つのピーク)との両方の回析ピークを含有する。K値として既知で、以下のように定義されるそれらピークの実験的な強度比(I)は、β含有量を定義するために使用される。

20

$$K = I(300)\beta / I(300)\beta + I(110)\alpha + I(130)\alpha + I(040)\alpha$$

【0173】

引張弾性係数をISO 527に従い、計測した。降伏点における引張歪み及び降伏点における引張応力をISO 527-2に従い、計測した。

【0174】

荷重たわみ温度をISO 75-2に従い、計測した。

【0175】

ビカット軟化温度B50(50N)をISO 306に従い、計測した。

【0176】

ノッチ付シャルピー衝撃強度(23及び-20℃)をISO 179/1eAに従い、計測した。

30

【0177】

さらなる酸化防止剤を有するPP-H-100及びBE60-7032の加速劣化

1 a. アンカー無、約20×30cmの大きさ、厚さ8mmのPP-H-100の市販のシートを使用した。

1 b. 余剰な酸化防止剤を有するBE60-7032を調製するため、組成物(94% BE60-7032+5% Irganox 1330+1% SHT)を有するMBを調合した。その後、好ましい組成物の調合のため、該MB10%をBE60-7032に添加した。その後、好ましい組成物を有するペレットを寸法(70mm×40mm×8mm)のブランクに圧縮成型した。

40

2. 試験用サンプルを、以下のように、帯鋸/丸鋸を使用することにより調製した。

a. 引張弾性試験のため、サンプルをスタンダードドックボーン(standard dog bone (併用式1B型))に粉碎した。

b. 示差走査熱量測定(DSC)のため、サンプルを非暴露及び暴露シートの表面からマイクロームによりスライスした(70×10×8mm)、0～100μm、1～2mgサンプル重量。

c. 抗酸化剤の存在量を計測するため、シートの大きさは、60×60×8mmまたは70×40×8mm。

3. 全てのサンプルに番号でラベル付けし、特に増加を計算するためのトレーサビリ

50

ティを保証した。

4. 全ての試験片を2リットルガラス容器に沈めた。サンプルを、耐酸ステンレスチール製のラックに固定した。これは、サンプル間の良好な距離を保つためであった。

5. 容器に、30% MEA水溶液を充たし、95℃、80℃、または60℃の温度に調整した。

6. 各チャンバに配されるサンプルの最大数は、8スタンダードドックボーン、6試験片の大きさ60×60×8mmまたは70×40×8mm及び6試験片の大きさ70×10×8mmであった。

7. 攪拌は行わなかった。IRGANOX1010、AO168およびDSTDPを含有する市販のPPH-100サンプルを試験する際、95℃の容器の30%MEA水溶液は、毎週変化し、80℃の容器の30%MEA水溶液の50%は、毎週置き換えられた。IRGANOX1010、IRGANOX1330、SHT及びDSTDPを含有するBE60-7032のサンプルを試験する際、未使用30%MEAまたは使用済み水溶液（前述）を使用した。使用済みアミンは、かなりの時間、試験プラントでCO2回収に使用されており、実際の量のアミン分解産物及び汚染物質を含有するアミンである。使用済みアミンでは、試験期間、溶液の変更は行なわなかった。すべてのサンプルを保証するための補充のみが、全試験期間で、液体によりまかなわれた。

8. DSC及びAO計測用サンプルを、1、2、3、5、8、12及び／または20週間後、取り除いた。弾性試験のため、サンプルを、劣化前及び8、12、及び20週間後、計測した。

9. シートの表面から得た物質でDSCを行った。100µmの厚さの層にスライスし、さらに100µmのスライスを行った。両方の試験片をDSCにより分析し、β結晶の変化を評価した。

10. AO計測。大きさ6×6cm、厚さ8mmのプレートを容器から取り出し、その後、切断／粉碎し、大きさ1mmの粉末にした。粉末を均質な混合物に混合し、その後、適切な溶媒で抽出した。溶液をろ過し、粉末を除去した。その後、溶液をHPLC（高速液体クロマトグラフィー）マシンに挿入した。結果の質を保証するため、常に既知の標準物質をサンプルと共に使用した。さらに、内部標準を使用することにより抽出法を実施した。

11. AO計測を使用し、以下のようにシートの寿命を算出した。

【0178】

HPLCの結果から、異なる保存状態における保存時間の関数として、枯渇曲線は、異なるAOで作製されている。時間関数におけるAOの減少は、対数のようであり、従って、 $\ln$ （濃AO）対時間の関係から、異なる条件において、 $[AO] = 1 \text{ ppm}$ となるまでの時間と算出されている。それらの結果をアレニウスプロットに挿入することにより、AO濃度=1 ppmとなるまでの時間がいずれの温度においても予測される。

【0179】

試験方法

1. 未劣化及び劣化サンプルにおけるAO存在量の決定
 方法 液体クロマトグラフィー
 器具 Agilent 1100
 標本基準 別段の定めがない限り、シングルプレート
 クロマトグラフィー条件：
 カラム：C-18
 移動相：水／AcN／IPA－段階
 検出：UV、276nm

【0180】

2. 吸収増大試験（DS／EN ISO 16101：2004 B. 2. 1 吸収増大への抵抗（Resistance to Absorption Swelling）による）

浸液 モノエタノールアミン、MEA、30%水溶液

容器 加熱チャンバ

標本基準 $0.8 \times 4 \times 7$ cmの厚さのシート

試験条件 サンプルを前述の異なる温度で液体に完全に浸した。サンプルを液体から除去し、人工気候室に23℃で保存し、質量を量った。所定の期間をおいて、質量を量った。

定義 % 質量増加

不確かさの方法: 10%標準偏差

【0181】

3. 引張弾性試験 (ISO 527-2による)

10

器具 マクロ伸び計を有するZwick Z010

標本基準 デリバープレートから厚さ5mm及び8mmにミリングされた併用型1B、標本の幅は、10mmである。

試験条件 試験速度 50mm/分

引張弾性係数 1mm/分

引張弾性係数、MPa (伸長における弾力の係数) - 応力-歪み曲線における0, 0.5% ~ 0, 2.5%の歪み間の割線の傾斜

降伏点における引張応力/歪み、MPa/% - 降伏点に対応する引張応力/歪み (歪みの増加により、応力が増加することはない)

破断点における引張歪み、%-断裂の点に対応する引張歪み

20

破断点における引張応力、MPa - 断裂の点に対応する引張応力

【0182】

4. 顕微鏡調査

調製器具: Leica RM2165 (回転式ミクロトーム)

顕微鏡: Zeiss Axiophot (透過型顕微鏡)

比較法: 透過 明/明視野 pol. 及びλ-プレート

透過 明/暗視野

【0183】

5. 示差走査熱量測定 DSC (ISO 11357-3による)

器具 Perkin Elmer Diamond Hyper DSC

30

標本基準 95℃に晒された圧縮成形シート。晒されたシートの表面からミクロトームによりスライスされた、0~100μm、1~2mgサンプル重量。

試験条件 1. 加熱 20~225℃

冷却 225~20℃

2. 加熱 20~225℃

加熱/冷却速度 10℃/分

平行数 3

定義

融解温度、 T_m - 融解のピーク℃

結晶化温度、 T_c - 結晶化のピーク℃

40

融解エンタルピー、 ΔH - 一定圧力における物質の融解に必要な熱、J/g

【0184】

市販物質の評価

IRGANOX 1010、AO 168 及び DSTDP を含有する PP-H-100 プレートの試験

【0185】

未劣化 PP-H-100 プレートは、前述の方法により決定される、以下の酸化防止組成物を含んでいた。

IRGANOX 1010 2680 ppm wt

AO 168 1170 ppm wt

50

AO168-ox 370 ppm w
DSTDP 4950 ppm wt

【0186】

1) 劣化サンプルにおけるAO存在量の決定

異なる温度 (wt ppm) で30% MEA水溶液にて劣化したプレートに存在する酸化防止剤の量を以下の表に示す。AO168-oxは、AO168亜リン酸塩の酸化物、すなわち、リン酸塩である。

【表2】

表2

60° C

添加物	0週	1週	2週	3週		8週
AO1010	2680	2810	2710	2750		2740
AO168	1170	1250	1210	1230		1240
AO168-ox	370	300	290	290		280
DSTDP	4950	4850	4850	4900		4700

80° C

添加物	0週	1週	2週	3週	5週	8週	20週
AO1010	2680	2700	2330	2110	1700	1430	290
AO168	1170	1240	1190	1230	1150	1190	1000
AO168-ox	370	310	280	280	290	280	270
DSTDP		4800	4700	4450		3700	1650

95° C

添加物	0週	1週	2週	3週	5週	8週	20週
AO1010	2680	2260	1630	1200	570	170	<10
AO168	1170	1230	1170	1190	1100	1090	390
AO168-ox	370	310	280	290	280	270	200
DSTDP	4950	4800	4250	3850		1600	<10

【0187】

IRGANOX1010 (略称 AO1010) は、最も可能性がある原因として、アルカリ条件における低い加水分解安定性により、全ての条件において濃度減少が最も高い酸化防止剤である。

【0188】

60℃、80℃、及び95℃における30%MEA水溶液に保存されるPP-H 100プレート (厚さ8mm) からのIRGANOX1010の枯渇の結果に基づく寿命予測をも行った。

【0189】

2つの異なる温度におけるPP-H 100中のIRGANOX1010の濃度と30%MEA水溶液に晒された時間との対数関係を以下の図3aに示す。

【0190】

95℃、8週間超の結果を使用して、23週間後のIRGANOX1010の濃度=1ppmという予測を得た。これを、20週における試験から得られた結果により確認した

。

【0191】

80℃における20週間後の結果をも考慮することにより、IRGANOX1010は、80℃で72週間後（8週間後の予測される89週）は、1ppmであることが予想される。

【0192】

結果をアレニウスプロットに挿入することにより（図3b）、75℃におけるAO=1ppmとなるまでの時間は、30%MEA水溶液中のPP-H-100において、約150週（3年）であると算出されている。しかし、寿命を増加させ得る同様の要因は、（i）加水分解IRGANOX1010のうちいくつかは、酸化防止効果を有し得ること、（ii）この研究において、プレートは、両側からアミンに晒されたが、操作条件により、片側からのみ晒され得ること、及び（iii）AO欠乏ポリオレフィンは、まだ、寿命を有し得ることがある。

【0193】

それらの結果は、全ての要因を考慮して、片側から75℃の30%MEA水溶液に継続的に晒された厚さ8mmのPP-H-100シートの寿命が、7～8年の範囲にあることが予測されることを示す。

【0194】

2）吸収試験

【表3】

表3

質量増加 (%)	1 週	2週	3週	5週	8週	20週
温度: 60° C	0,0	0,0	0,0	NA	0.03	NA
温度: 80° C	0,0	0,05	0,07	0,11	0,15	0,28
温度: 95° C	0,06	0,1	0,15	0,26	0,32	0,51

【0195】

95℃においてさえ、PP-H 100の増大質量は、非常に小さい。

【0196】

3）引張弾性試験

【表4】

表4

	引張弾性係 数MPa	降伏点にお ける応力、 MPa	降伏点にお ける歪み、%	破断点におけ る応力、MPa	破断点におけ る歪 み、%
参考	1630	30,4	7,9	24,1	310
8週、60℃	1490	30,9	9,2	24,8	250
8週、80℃	1430	30,6	10,5	23,4	200
8週、95℃	1400	30,2	11,3	23,4	200
20週、60℃	1500	31	9,3	23,2	260
20週、80℃	1400	29,8	10,6	24	300
20週、95℃	1400	30	11,2	23,9	270

【0197】

参考物質は、未劣化である。異なる条件における20週間後の機械的特性における変化は、全て目立たない。

【0198】

4) 顕微鏡調査

結果を図4に示す。

【0199】

図4aは、晒されていない参考サンプルである。左手側は、ミクロトーム断面のLM画像である。右手側は、表面のSEM画像である。

【0200】

図4bは、95℃で、30%MEA水溶液に20週間晒されているPP-H-100プレートである。左手側は、ミクロトーム断面のLM画像である。右手側は、表面のSEM画像である。

【0201】

形態学的に、また、20週間晒した後の表面に、著しい違いは観察されなかった。表面にみられる構造（SEM画像）は、人工産物（指紋）により生じ、成形における可変量のスクラッチは、表面の複製に様々なバリエーションを与えた。微小亀裂は観察されなかった。

【0202】

5. DSC

結果を以下の表、及び図5のグラフに示す。ここで、図5aは、参考物質のDSC曲線を示し、図5bは、1、2、3、及び8週間晒されたサンプルと比較した参考物質のDSC曲線を示し、図5cは、8週間及び20週間晒されたサンプルのDSC曲線を示す。

【表5】

表6

	1.溶解				2.溶解				冷却	
	β		α		β		α			
	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
参考	55	142.3	40	161	70	146	25	163	-80	122
1週	57	142.3	41	161	70	146	26	163	-80	122
2週	57	142.4	40	161	72	146	26	163	-80	122
3週	46	141.5	45	160	75	146	26	160	-80	122
8週	60	142.5	39	161	71	146	25	163	-79	122
20週	56	143.1	38	161	67	146	26	160	-81	122

【0203】

DSCは、95℃で、20週晒したことによる β 相における著しい変化を示さなかった

。

【0204】

IRGANOX1010、IRGANOX1330、DSTDP及びSHTを含有するBE60-7032プレートの試験

未劣化プレートは、記載される方法により決定される以下の組成物を含んでいた。：

IRGANOX1010 2880 ppm wt

AO 1330 4250 ppm wt

DSTDP 4900 ppm wt

SHT 1000 ppm wt

【0205】

1) 劣化サンプル中のAO存在量の決定

異なる温度 (wt ppm) におけるアミン溶液で劣化したプレートに存在する酸化防止剤の量を以下の表に示す。

【0206】

AMP及びAEPの使用済み水溶液中での劣化 (wt ppm)

【表6】

表7

80° C

添加物	0週	1週	2週	3週	5週	8週	12週
AO 1010	2880	2720	2650		2400	1880	1540
AO 1330	4250	4490	4030		4140	3920	3850
DSTDP	4900	4550	4500		4400	4150	4000

95° C

添加物	0週	1週	2週	3週	5週	8週	12週
AO 1010	2880	2570	2230		1080	470	30
AO 1330	4250	4050	4200		3940	4200	3700
DSTDP	4900	4650	4450		3650	2600	1350

【0207】

未使用30%MEA溶液における劣化 (wt ppm)

10

20

30

【表 7】

表 8

80° C

添加物	0週	1週k	2週	3週	5週	8週	12週
AO 1010	2880	2750	2620	2500	2050	1750	1500
AO 1330	4250	4450	4430	4150	4050	4340	4170
DSTDP	4900	4850	4550	4450	4200	3700	3150

95° C

添加物	0週	1週	2週	3週	5週	8週	12週
AO 1010	2880	2550	1900	1340	820	520	120
AO 1330	4250	4150	4470	4470	4160	4020	3940
DSTDP	4900	4600	4050	3500	2600	2000	1050

【0208】

試験は、数か月炭素の回収に使用されている、2つの異なるアミン、すなわち、MEAの30%水溶液及びAEP及びAMPの混合水溶液で行っている。溶媒選択の理論的根拠は、異なるアミン間の著しい相違があるかどうか明らかであること、及びまた、アミン分解産物がポリプロピレンに対する不利益な効果を有するかどうかを調査することである。

【0209】

この結果により、IRGANOX 1330が2つの溶媒のいずれかに晒された後、明らかに枯渇しないことを示された。

【0210】

80℃及び95℃で未使用30%MEA水溶液及びAMP及びAEPの使用済み水溶液に保存されるBE60-7032プレート（厚さ8mm）からのIRGANOX 1010 + A01330の枯渇に基づき、寿命予測を行った。

【0211】

BE60-7032プレート中のAO（IRGANOX 1010 + A01330）濃度と、80℃及び95℃で未使用30%MEA水溶液とAMP及びAEPの使用済み溶液との両方に晒した時間を以下の図6a及び6bに示す。

【0212】

図に示す数式を使用することにより、IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330の濃度 = 1 ppmとなるまでの時間を算出することができ、結果を市販のPP-H 100の結果と比較して以下の表に示す。

【表 8】

表 9

	95° C	80° C
PP-H 100(30%未使用MEA中)	20週	72週
BE60-7032+ IRGANOX 1330 +SHT(30%未使用MEA中)	183週	424週
BE60-7032+ IRGANOX 1330 +SHT(AMP及びAEPの使用済み水溶液中)	166週	361週

【0213】

それらの結果は、95℃及び80℃の両方でIRGANOX 1330及びSHTを添加したことにより、AO = 1 ppmになるまでの時間が5倍超持続したことを示す。

【0214】

結果をアレニウスプロットに挿入することにより（図6c）75℃におけるAO = 1 ppmまでの時間が算出されており、未使用MEAと使用済みアミン溶液との両方において、約650週（12，5年）である。

【0215】

全ての要因を考慮して、片側から75℃でアミン水溶液（未使用または使用済み）に継続的に晒されたIRGANOX 1330及びSHTを有する厚さ8mmのBE60-7032の寿命は、>15年、おそらく、20年近いと予想されている。

10

【0216】

2つのプレートにおける試験

上述の全ての試験は、30%MEA水溶液中の厚さ8mmのプレート（すなわち、両側からアミンに晒される）で行われている。片側からのみアミンを晒すような現実の条件により近づけるために、2つの厚さ8mmのプレートを合わせて厚さ16mmとなるよう溶接した。8mmと16mmの両方のプレートを80℃及び95℃で30%MEA水溶液中に15週間劣化させ、残った酸化防止剤の含有量を分液した。

【0217】

劣化前のプレートにおける酸化防止剤（ppm）

【表9】

20

表10

IRGANOX 1010	2880
IRGANOX 1330	4250
IRGANOX 1010 + IRGANOX 1330	7130
DSTDP	4900

【0218】

15週間、未使用30%MEA（wt ppm）中で劣化したプレート中の酸化防止剤（ppm）

30

【表10】

表11

サンプル	AO1010	AO1330	AO1010 + AO1330	DSTDP
80℃、A側、二つのプレート	1580	4010	5590	3350
80℃、B側、二つのプレート	1610	3970	5580	3400
95℃、A側、二つのプレート	50	3780	3830	880
95℃、B側、二つのプレート	30	3910	3940	860
80℃、単一プレート	1390	4280	5670	3000
95℃、単一プレート	10	4040	4050	700

40

【0219】

50

単一プレート

T濃度がIRGANOX1010+IRGANOX1330=1ppmとなるまでの時間を15週間の劣化までの結果に基づき推測した。

【表11】

表12

	95 ° C	80 ° C
BE60-7032+IRGANOX1330(未使用30%MEA中)	223週	495週

【0220】

時間関数としてのAOの枯渇を図7aに示す。

【0221】

それらの結果は、80℃と95℃の両方で、IRGANOX1330の濃度が非常にわずかに減少したことを示す。それは、以下のような異なる理由に因るであろう。

a) IRGANOX1330の非常に良好な加水分解安定性

b) IRGANOX1010と加水分解されたIRGANOX1010とは、IRGANOX1330よりも素早くペルオキシラジカルと反応し、ポリマーの分解を停止させ得る。これにより、IRGANOX1330分子は、活性IRGANOX1010及び加水分解されたIRGANOX1010分子がポリマーに存在する限り、“保護されている”。

【0222】

65℃における寿命予測

図7bに示すように、それらの結果をアレニウスプロットに挿入することにより、65℃で30%MEA溶液に継続して晒されたIRGANOX1330を有する厚さ8mmのBE60-7032ライナーの寿命は、推測することができる。

【0223】

この推測は、65℃で両側からアミンを晒した場合、寿命が1300週（25年）であることを示す。寿命予測ため、IRGANOX1010+IRGANOX1330の濃度変化を使用することにより、短い保管期間（例えば、15週）後に作製された予測が、主にIRGANOX1010の加水分解に影響するであろう。従って、寿命予測は、少なく見積もられる。

【0224】

全ての要因を考慮して、片側から、65℃で、30%アミン溶液（未使用または使用済み）に継続して晒されたIRGANOX1330を有する厚さ8mmのBE60-7032の寿命は、>25年、おそらく、>30年と推測されている。

【0225】

2) 吸収試験

未使用アミン

【表12】

表13

温度.: 80 ° C	1週	2週	3週	8週	12週
質量増加 (%)	0,0	0,07	0,06	0,17	0,21
温度.: 95 ° C	1週	2週	3週	8週	12週
質量増加 (%)	0,08	0,11	0,17	0,52	0,53

【0226】

未使用アミン-2つのプレート、溶接されたサンプル

10

20

30

40

【表 1 3】

表 1 4

温度.: 80 ° C	15週
質量増加 (%)	0,22
温度.: 95 °C	15週
質量増加 (%)	0,74

【0 2 2 7】

使用済みアミン

【表 1 4】

表 1 5

温度.: 80 ° C	1週	2週	3週	8週	12週
質量増加 (%)	0,0	0,0	NA	0,09	0,10
温度.: 95 °C	1週	2週	3週	8週	12週
質量増加 (%)	0,07	0,09	NA	0,24	0,33

【0 2 2 8】

PP-H 100の増加質量は、使用済み及び未使用のアミンの両方において、95℃でさえ、非常に低い。

【0 2 2 9】

3) 引張弾性力

未使用アミン

【表 1 5】

表 1 7

	引張弾性係数、MPa	降伏点における応力、MPa	降伏点における歪み、%	破断点における応力、MPa	破断点における歪み、%
参考	1400	29,3	8,1	24,1	250
8週、80℃	1310	30,2	10,6	22	250
12週、80℃	1300	30,2	10,7	22,7	260
8週、95℃	1310	29,9	11,6	22,6	210
12週、95℃					

【0 2 3 0】

使用済みアミン

10

20

30

【表 16】

表 18

	引張弾性係 数、MPa	降 伏 点 に お け る 応 力、MPa	降伏点にお ける歪み、%	破断点にお ける応力、 MPa	破断点にお ける歪み、%
参考	1400	29,3	8,1	24,1	250
8週、80℃	1320	30,4	10,4	22,3	160
12週、80℃	1240	30	11	21,1	200
8週、95℃	1290	30	11,3	21,7	140
12週、95℃	1200	29,5	11,8	22,1	240

10

【0231】

参考物質は、全て未劣化である。異なる条件における8及び12週間後の機械的特性の変化は、全て目立たない。

【0232】

4) 顕微鏡調査

結果を図8に示す。

【0233】

図8aは、参考サンプルである。左手側は、ミクロトーム断面のLM画像である。右手側は、表面のSEM画像である。

20

【0234】

図8bは、95℃における水液中の30%MEA（未使用）中に12週間晒されているBE60-7032プレートである。左手側は、ミクロトーム断面のLM画像である。右手側は、表面のSEM画像である。

【0235】

図8cは、95℃におけるアミン水溶液（使用済みAMP/AEPの混合物）に12週間晒されているBE60-7032プレートである。左手側は、ミクロトーム断面のLM画像である。右手側は、表面のSEM画像である。

【0236】

形態学的に、12週間晒した後の表面に、著しい違いは観察されなかった。表面にみられる構造（SEM画像）は、人工産物（指紋）及び表面の複製に様々なバリエーションを与える成形における可変量のスクラッチにより生じる。検査したサンプルに微小亀裂は観察されなかった。

30

【0237】

5. DSC

結果を以下の表及び図9のグラフに示す。ここで、9aは、参考物質のDSC曲線を示し、図9bは、3、8及び12週間未使用アミンに晒したサンプルと比較した参考物質のDSC曲線を示し、図9cは、8及び12週間使用済みアミンに晒したサンプルと比較した参考物質のDSC曲線を示す。

40

【0238】

未使用アミン

【表 17】

表 19

	1.融解				2. 融解				冷却	
	β		α		β		α			
	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
参考	50	145	39	160	67	146	25	163	-78	121
3週	66	146	33	162	70	147	25	163	-78	123
8週	80	146	32	162	76	147	28	160	-81	123

10

【0239】

使用済みアミン

【表 18】

表 20

	1.融解				2. 融解				冷却	
	β		α		β		β			
	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク	ΔH	ピーク
	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)	(J/g)	(°C)
参考	50	145	39	160	67	146	25	163	-78	121
2週+2日	61	145	36	161	68	146	23	163	-78	122
8週	73	146	32	162	72	146	25	163	-80	122
12週	62	146	35	161	67	147	26	161	-81	122

20

30

【0240】

95℃におけるアミン溶液での劣化後の130℃における劣化

【0241】

a) サンプル P1 及び P2

試験に使用されるサンプル P1 及びサンプル P2 の組成物を以下の表に示す。両サンプルは、同一のポリマーに基づく。以下の表 21 は、劣化前に分析した酸化防止剤組成物を示し、一方、SHT の濃度は、添加された濃度であり、分析しなかった。

【表 19】

表 21

サン プル	ポリマー		AO101 0 (ppm)	AO133 0 (ppm)	DSTDP (ppm)	SHT (ppm)
P1	BE60-7032 (PP-H 100)	β -有核ポリプロピレンホ モポリマー	2680	0	4950	0
P2	BE60-7032	β -有核ポリプロピレンホ モポリマー	2530	4900	4900	1000

40

【0242】

本研究において、最初に、及び劣化前に、サンプル P1 及び P2 を 95℃で、P1 は、

50

36週間、P2は52週間、ピペラジン／AMP溶液（0.45M ピペラジン＋0.9M AMP）（pH＝12.5）で、劣化した。IRGANOX1010及びIRGANOX1330と組み合わせたAO1020に関し、添加した酸化防止剤を計測したものを、図10a及び10bにそれぞれ図解する。計測可能なIRGANOX1010は、32週間後のP1またはP2において発見されなかったが、IRGANOX1330の65%は、劣化1年（52週）後のサンプルP2に残る。

【0243】

IRGANOX1010は、サンプルP1中に残らないが、劣化36週間後の機械的特性は、ほとんど変化しない。サンプルP2においても、劣化52週間後の機械的特性はほとんど変化しない。

【0244】

予め劣化したそれらサンプルは、130℃のオープンで循環した空气中（すなわち、高温でのピペラジン＋AMP溶液における劣化と比較して酸素と容易に接触する）に置かれ、130℃14週間の劣化まで目視で検査され、その後、サンプルに機械的引張弾性試験をした。

【0245】

B) サンプルP5及びP10

サンプルP5及びサンプルP10の組成物を表22に示す。両組成物は、同様のポリマーに基づく。以下の表22は、劣化前に分析された酸化防止剤組成物を示すが、SHTの濃度は、添加された濃度であり、分析しなかった。

【表20】

表22

	ポリマー		AO1010 (ppm)	AO1330 (ppm)	SHT (ppm)
P5	BE非平衡粉末 (unstable powder)	α-有核ポリプロピレン ホモポリマー	0	4500	1000
P10	BE非平衡粉末	α-有核ポリプロピレン ホモポリマー	0	4400	0

【0246】

最初に、サンプルP5及びP10を95℃で12週間、ピペラジン／AMP溶液（0.45M ピペラジン＋0.9M AMP）（pH＝12.5）中で劣化した。残る酸化防止剤は以下の表23に示すものである。

【表21】

表23

	ポリマー		AO1010 (ppm)	AO1330 (ppm)
P5	BE非平衡粉末 (unstable powder)	α-有核ポリプロピレン ホモポリマー	0	3270
P10	BE非平衡粉末	α-有核ポリプロピレン ホモポリマー	0	3300

【0247】

予め劣化したそれらサンプルは、130℃のオープンで循環した空气中（すなわち、高温でのピペラジン＋AMP溶液における劣化と比較して酸素と容易に接触する）に置かれ

、130℃14週間の劣化まで目視で検査され、その後、サンプルに機械的引張弾性試験をした。

【0248】

c) ピペラジン+AMPの酸化防止剤及びポリマーへの効果

サンプルP3の厚さ1mmのサンプル（酸化防止剤を添加しないPPポリマー）を、95℃、空気、水、及びピペラジン／AMP溶液（0.45M ピペラジン+0.9M AMP）（pH=12.5）中で、やがて脆性破壊が起こるまで、劣化させ、32週間ピペラジン+AMP中で劣化したサンプルを脆化するまで130℃でさらに劣化させた。サンプルは、目視で検査され、破壊するまで、毎週180°伸ばした。

【0249】

引張弾性試験－（ISO 527-2による）

器具 マクロ伸び計を有するZwick Z010

標本基準 厚さ8mmに圧縮成形及びミリングされた併用型1B

試験条件 試験速度 50mm/分。

引張弾性係数 1mm/分

【0250】

定義

引張弾性係数、MPa（伸長における弾力の係数）－応力－歪み曲線における0.05%～0.25%の歪み間の割線の傾斜

降伏点における引張応力／歪み、MPa／％－降伏点に対応する引張応力／歪み（歪みの増加により、応力が増加することはない）

破断点における引張歪み、％－断裂の点に対応する引張歪み

破断点における引張応力、MPa－断裂の点に対応する引張応力

【0251】

結果及び検討

以下の表24は、上記にて定義した時間、ピペラジン／AMP溶液（0.45M ピペラジン+0.9M AMP）（pH=12.5）の前述の混合物中でサンプルを予め劣化させた後、130℃の空气中で、数日、サンプルP1、P2、P5及びP10の表面分解の第1の可視指標が得られるまでの時間を示す。

【表22】

表24

サンプル	表面分解の第1の可視指標までの時間(日)
P1	72
P2	>96
P5	>96
P10	>96

【0252】

86日間劣化させたサンプルP2及びサンプルP3（酸化防止剤を添加していないPP）と共に、72日後のサンプルP1の表面分解の最初の指標を図11に示す。それらは、32週間、ピペラジン／AMP溶液（0.45M ピペラジン+0.9M AMP）（pH=12.5）で予め劣化され、図11に示すように、130℃で12日後の表面分解の最初の指標、130℃で24日後、完全に脆化した。

【0253】

以下の表25は、その機能として、サンプルP2、P1、P5、及びP10の機械的特性の変化を示す。

10

20

30

40

【表 2 3】

表 2 5

9 5℃ におけるピペ ラジン +AMP の時間	1 3 0℃ における 空気中の 時間	サン プル	引張弾 性係数 (Mpa)	降伏点に おける応 力 (Mpa)	降伏点 におけ る歪み (%)	破断点 におけ る応力 (Mpa)	破断 点にお ける歪 み (%)
参考	-	P2	1320	32	8	16	103
8週	-	P2	1330	30	12	21	85
52週	-	P2	1310	31	12	17	84
52週	4週	P2	1390	31	11	16	78
52週	14週	P2	1370	32	10	20	64
参考	-	P1	1425	31	8	22	190
8週	-	P1	1400	30	11	23	200
36週	-	P1	1305	30	14	19	110
36週	4週	P1	1290	29	14	17	76
36週	14週	P1	1110	30	14	20	76
参考	-	P5	2080	39	5	24	18
12週	4週	P5	1850	37	5	26	22
12週	14週	P5	2060	37	4	28	20
参考	-	P10	2080	40	5	24	17
12週	4週	P10	1840	37	5	26	34
12週	14週	P10	2090	37	4	28	22

【0 2 5 4】

a) サンプル P 1 及び P 2

表 2 5 に示すような機械的特性は、サンプル P 1 及び P 2 の降伏点における応力、降伏点における歪み、及び破断点における応力の劣化の間のわずかな変化を示す。図 1 2 に示すように劣化の機能として引張弾性係数及び破断点における歪みが見られる。

【0 2 5 5】

サンプル P 1 の引張弾性係数及び破断点における歪みの減少は、明らかに、ポリマーの分解が始まり、おそらく、酸化防止剤を添加していないサンプル P 3 に見られるような（図 2）1 3 0℃のわずかに過剰な週の劣化後、完全にポリマーが脆化したことを示す。文献においては、破断点における歪みが 5 0 % 減少したことが、ポリマーの劣化の破壊基準として使用されることがある。P 1 は、ピペラジン+AMP 中で、9 5℃で 3 6 週、さらに 1 3 0℃で 4 週後、6 0 % 減少する。P 2 における同様の特性は、長期間の劣化後、わずかに変化し、おそらく、それは、P 2 のより安定なシステムによる。

【0 2 5 6】

図 1 3 は、ピペラジン+AMP 中で、9 5℃3 6 週、さらに 1 3 0℃1 4 週後のサンプル P 1、同様に、ピペラジン+AMO 中で、9 5℃で 5 2 週、さらに、1 3 0℃で 1 4 週後のサンプル P 2 の破断までの引張弾性試験後の破壊面である。画像は、P 1 の部分的な脆性破壊及び表面近くで同様に分解したポリマー（上部左 P 1 a）を示すが、サンプル 2 は、より延性を示し、表面分解の指標は見られなかった。

【0 2 5 7】

b) サンプル P 5 及び P 1 0

サンプル P 5 及び P 1 0 間の組成物の違いは、サンプル P 5 において S H T の 1 0 0 0

p p mであることをのみである。表 2 3～2 5の結果は、ピペラジン+AMP中の12週間の劣化後の残りのIRGANOX 1330の濃度が同一であり、130℃で14週間のさらなる劣化は、表面分解も、機械的特性の変化も示さない（すなわち、劣化時間は、それら2つのサンプルを区別するには短過ぎる）

【0258】

c) 酸化防止剤及びポリマーにおけるピペラジン+AMPの効果

異なる条件における厚さ1mmの非平衡PP（サンプルP3）の劣化後の結果を表6に示す。

【表24】

表 2 6

サンプル	劣化条件	最初の表面分解までの時間	脆性破壊までの時間
P3	水、95℃	15週	21週
P3	空気、95℃	16週	17週
P3	ピペラジン+AMP、95℃	> 32週	> 32週
P3	ピペラジン+AMP中で032週間後、空気、130℃	12日	12日

【0259】

表6は、異なる媒体中での、P3の最初の表面分解及び脆化を示す。

【0260】

この結果により、表面分解の最初の指標（黄色の点）までの時間が、水と空気との両方において、95℃で非平衡なPPと大凡同一であったことを示される。しかし、脆性破壊までの時間は、水よりも空気中の方が早かった。

【0261】

この表6に示す結果により、また、ピペラジン+AMPを含むアミン水溶液が、95℃において、ピペラジン/AMP溶液（0.45M ピペラジン+0.9M AMP）（pH=12, 5）中で32週間後の表面分解の指標がなく、ポリプロピレンへの安定な効果を有することをも示される。しかし、空気中で、130℃までのピペラジン+AMPからサンプル3を除去した後、サンプルは、数日（12日）後、消失した。

【0262】

この結果により、ピペラジン+AMPが、水中のIRGANOX 1010の枯渇と比較して（pH4, 5、pH7及びpH12, 5）、酸化防止剤IRGANOX 1010（サンプルP1参照）の枯渇への負の効果を有することが教示される。この理由としては、ピペラジン+AMPを含むアミン組成物がポリマーをわずかに増大させ、ポリマーへ複数の水を持ち込み得り、IRGANOX 1010分子が、ポリマー内部で加水分解され得ることを挙げてもよい。水中に保存されるPPポリマーでは、IRGANOX 1010の加水分解性は、表面で起こると報告されている（すなわち、AO 1010がわずかに加水分解され、IRGANOX 1010の枯渇が遅い）。これは、また、ポリプロピレンの正しい安定化を選択することが重要であると示す。同時に、サンプルP2の全ての試験結果は、P2の酸化防止剤システムが、非常に長い期間のアミン溶液への特性を与え、ピペラジン+AMP中での95℃における推測されるサービス期間は、20年間、及び、80℃では>30年が保障される。

【0263】

結論

ーピペラジン+AMP中に95℃で36週、さらに空気中に130℃で72日後、サンプルP1のポリマー分解の最初の指標が見られる。

ーピペラジン+AMP中に95℃で52週、さらに空気中に130℃で96日後、サンプルP2のポリマー分解の指標は、見られなかった。

－ 130℃における時間（96日）は、サンプルP5及びP10間を区別するには短過ぎ、SHTの実際の効果を見ることができた。

－ピペラジン+AMPは、酸化防止剤IRGANOX 1010の枯渇において負の効果を有する。

－ピペラジン+AMPは、ポリプロピレンに対する安定性（酸化防止性）を有する。

【0264】

水溶液中の時間の関数としての酸化防止剤の枯渇

異なる水溶液中で、時間の関数として、上述のような試験標本P1及びP3における酸化防止剤の枯渇のため得られた結果を、水中、及びMEA、AMP+AMP、AMP+ピペラキシン、NaOH及びH₂SO₄の水溶液中のそれぞれIRGANOX 1010及びIRGANOX 1330の枯渇を示す図14及び15に示す。上述のように実施された上記実施例及び個別の試験の両方から結果を得、上述の図面に結果を集めた。

10

【0265】

ポリオレフィンが、IRGANOX 1010またはIRGANOX 1330のような、フェノール系酸化防止剤がポリマー混合物中に存在する限り、機械的特性を損失し得る熱分解に晒されないことは既知である。従って、酸化防止剤の枯渇は、ポリマーにおいて要求される特性の望まない損失の指標である。

【0266】

例えば、基本的な水のpHがアミン溶液のものと同一であったとしても、水、または酸性、または塩基性水よりも、アミン溶液の方が、ポリオレフィンから素早くIRGANOX 1010を枯渇させることが、図14及び15から分かる。全てのIRGANOX 1010は、15週間後には、ポリマーから枯渇するが、IRGANOX 1330は、同じ期間で、基本的には変化しない。

20

【0267】

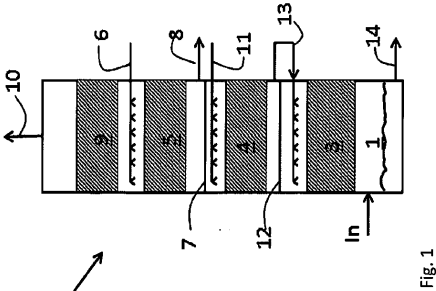
95℃におけるアミン溶液中で浸水させ、15週間、IRGANOX 1330が変化しないままであるという発見は、CO₂回収用プラントにおいて、作動状況下で、著しく長い期間、酸化防止剤が、ポリプロピレン中に残るということを示す。polypropyleneこの結果は、それらにおいて試験されたqポリマーからのIRGANOX 1330のより早い枯渇を報告するMullerらの上記文献における発見からは予想されていない。

30

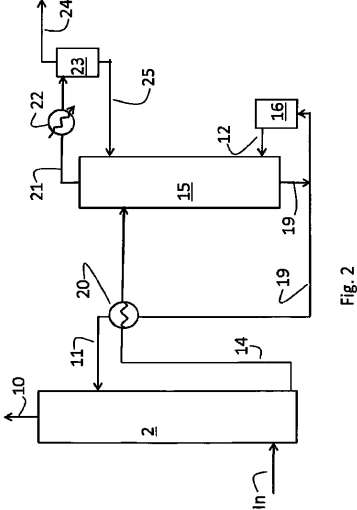
【0268】

試験されるポリプロピレンから全てのIRGANOX 1330が枯渇する前の予期せぬ、長い時間に関しては、試験されるポリプロピレンへの添加物の特定の組成物、SHTとの相互作用、またはポリプロピレンポリマーにおける違いのためと説明することができる。さらに、この問いへの返答となる寿命に関する試験が、行われている。

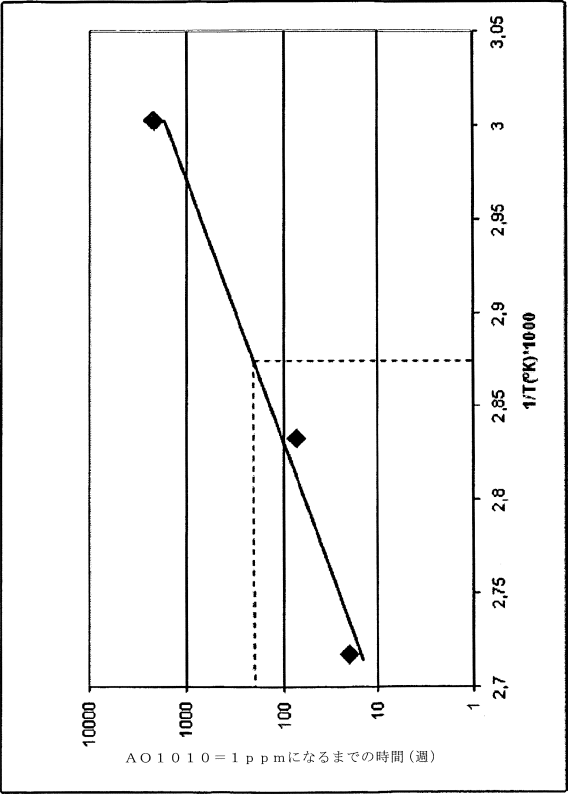
【図 1】



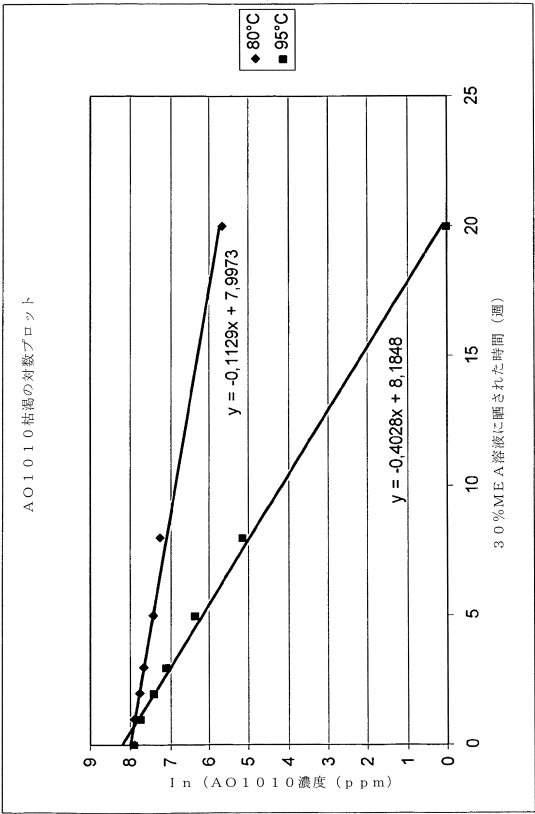
【図 2】



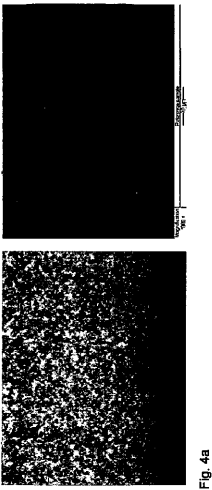
【図 3 b】



【図 3 a】



【図 4 a】



【図 4 b】

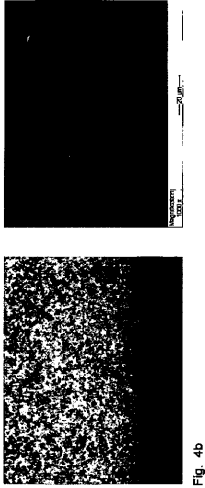
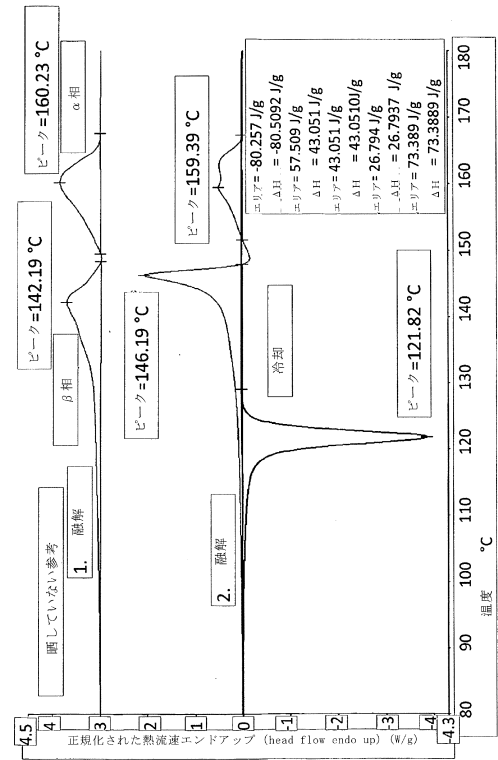
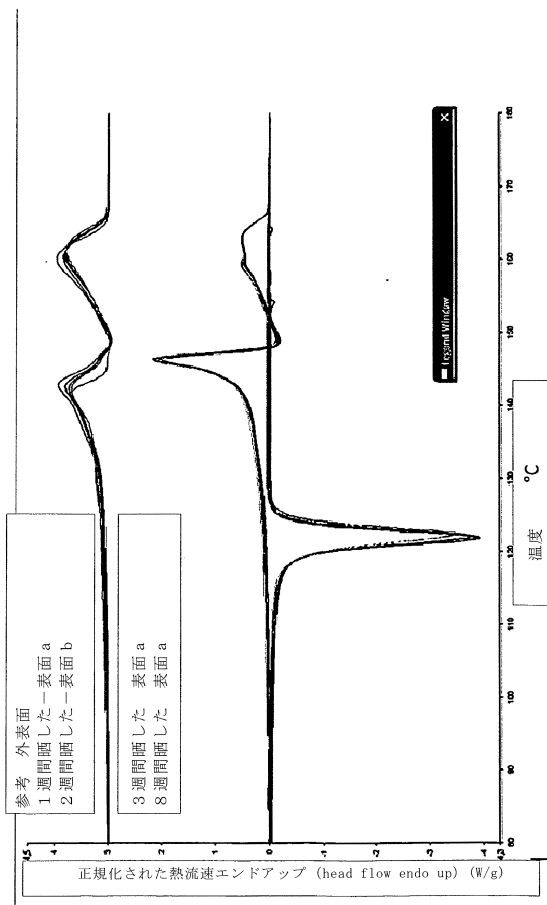


Fig. 4b

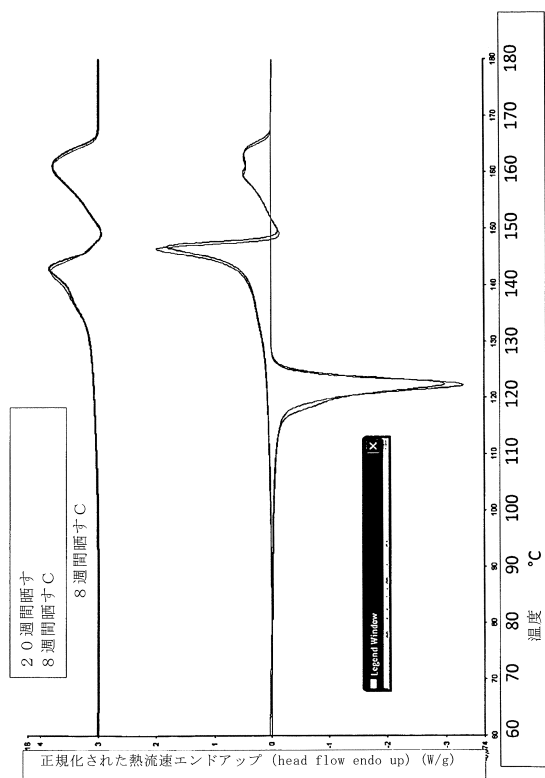
【図 5 a】



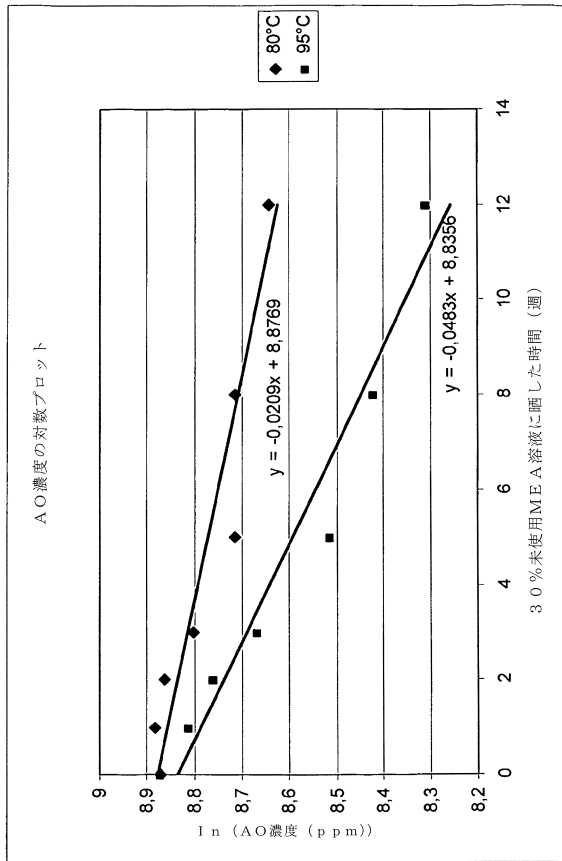
【図 5 b】



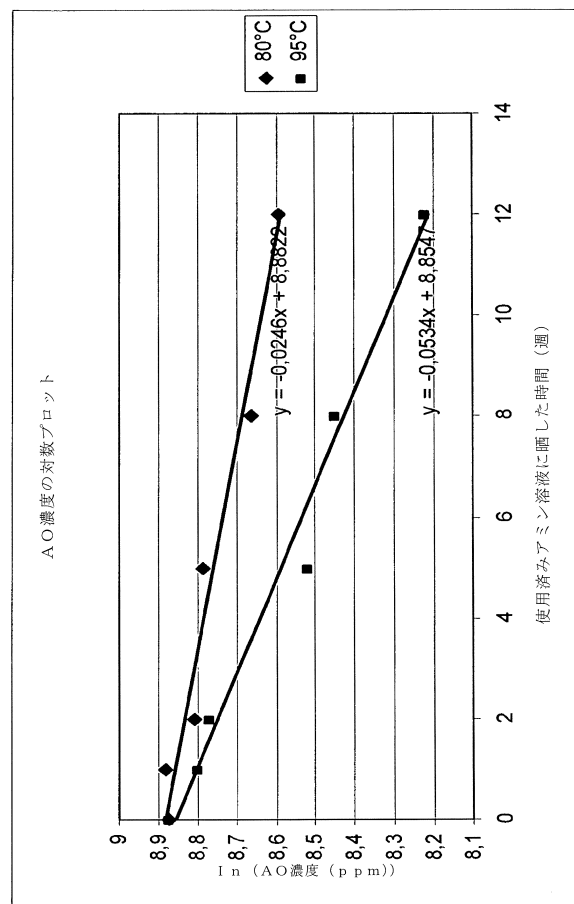
【図 5 c】



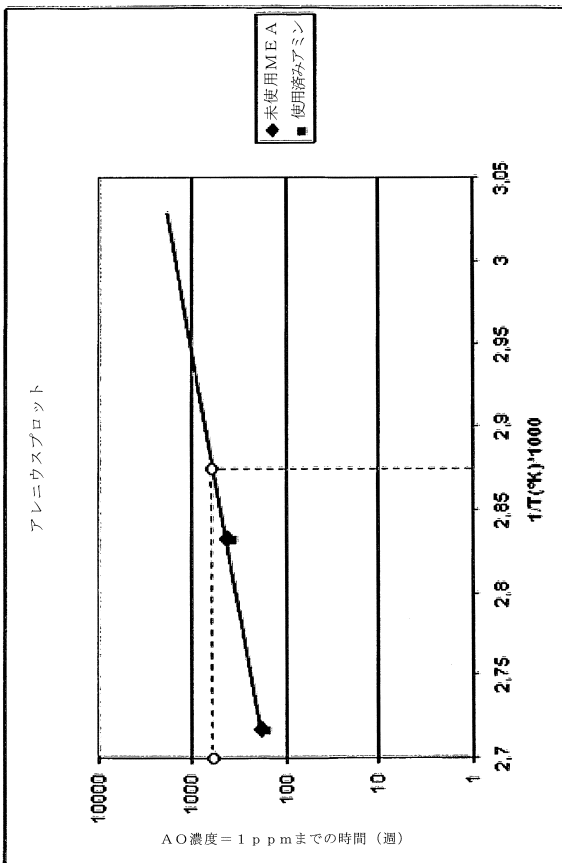
【図 6 a】



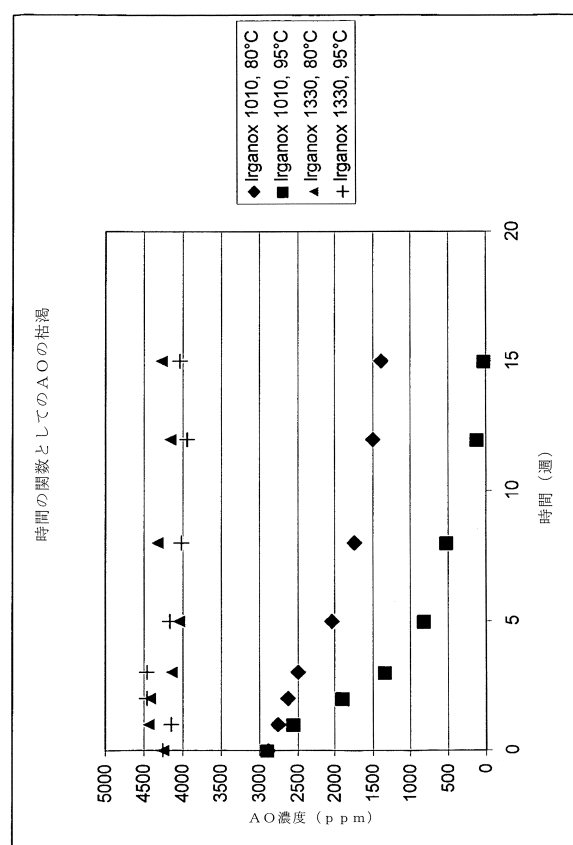
【図 6 b】



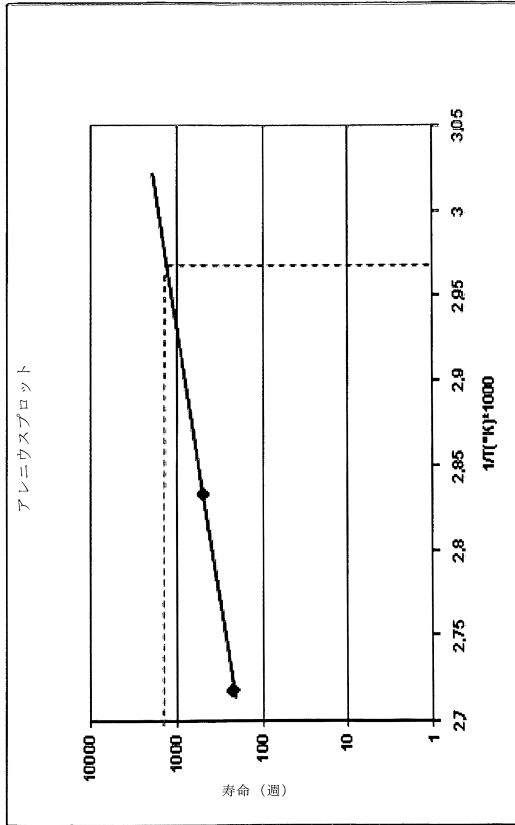
【図 6 c】



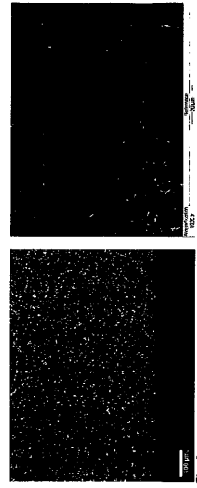
【図 7 a】



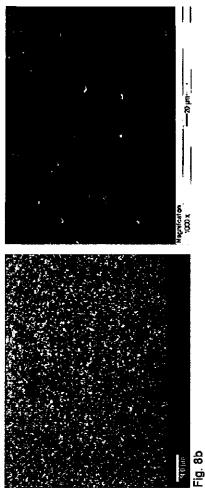
【図 7 b】



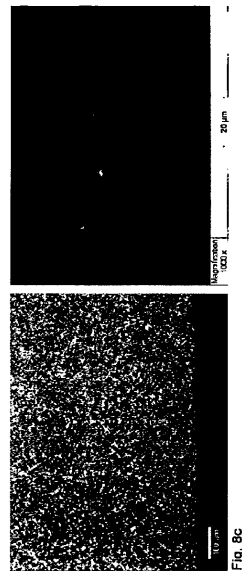
【図 8 a】



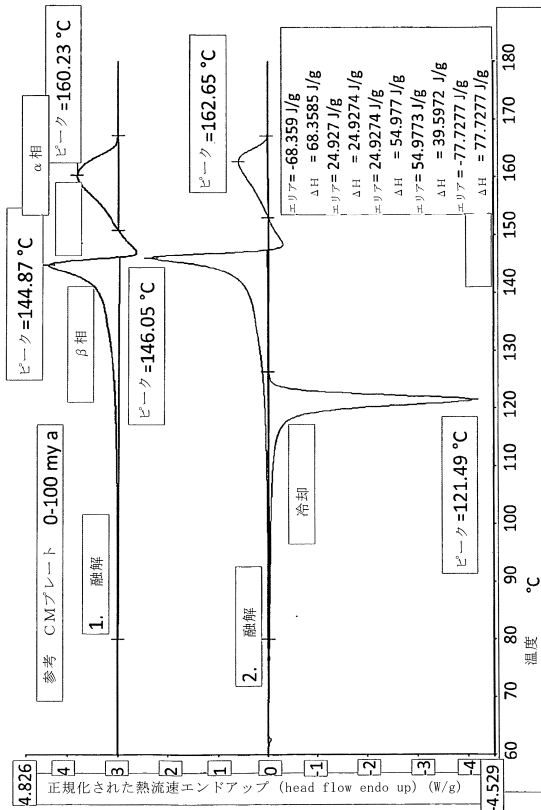
【図 8 b】



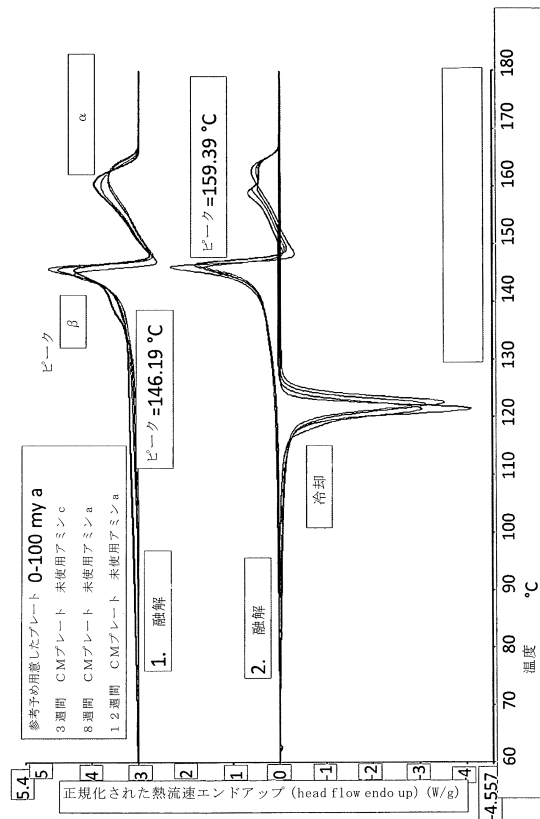
【図 8 c】



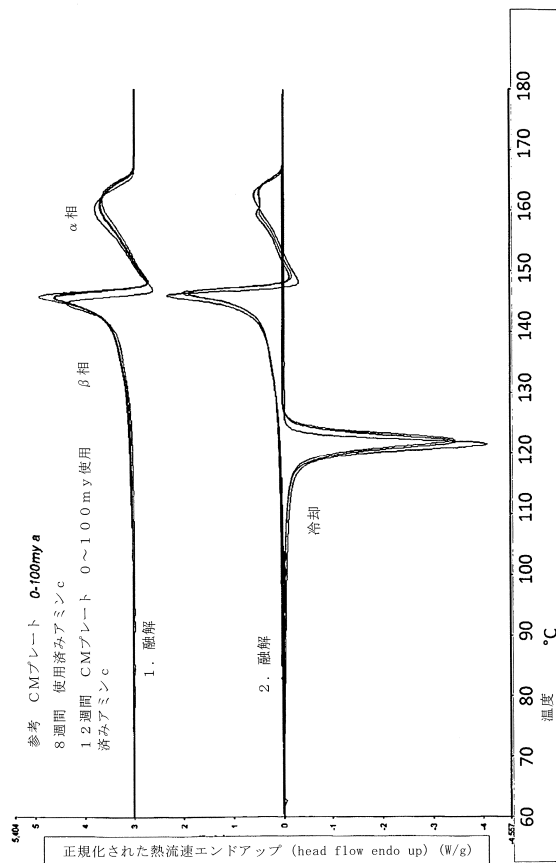
【図 9 a】



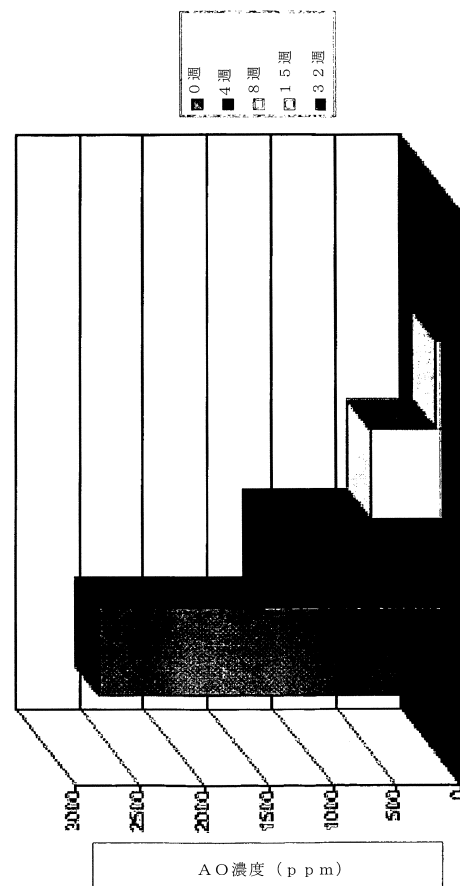
【図 9 b】



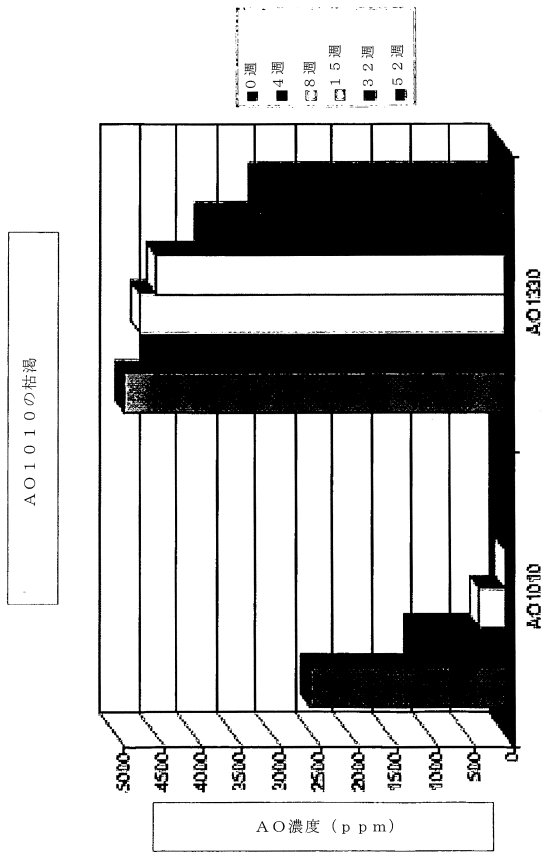
【図 9 c】



【図 10 a】



【図 10 b】



【図 11】

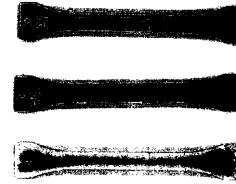
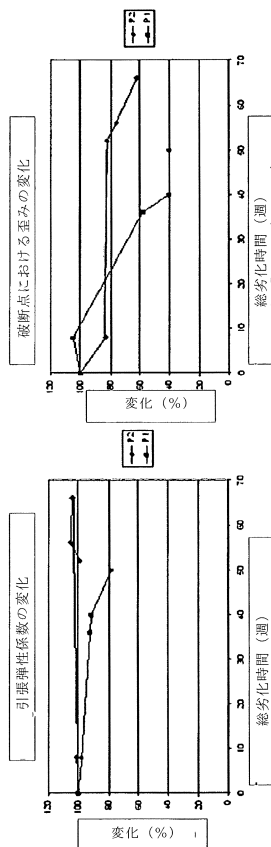


Fig. 11

【図 12】



【図 13】

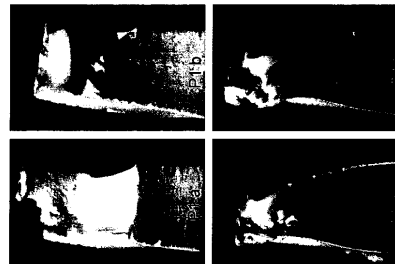
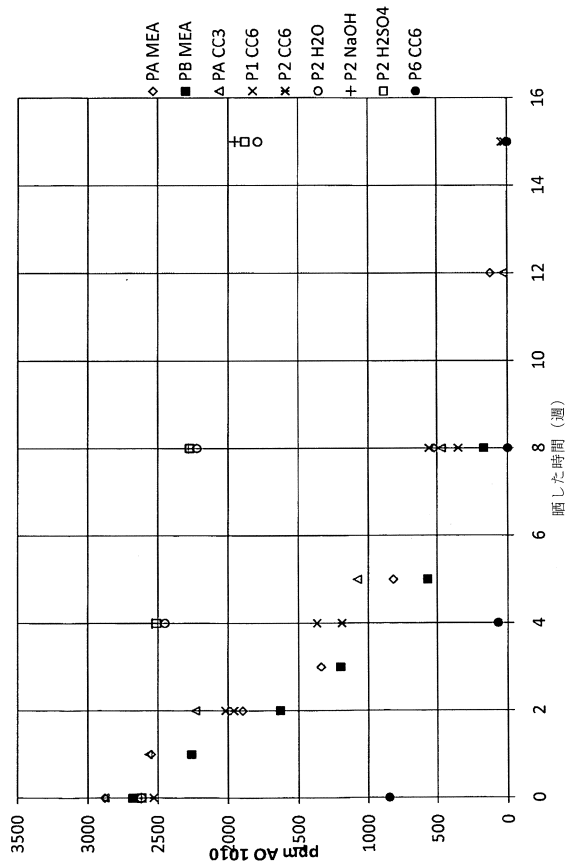
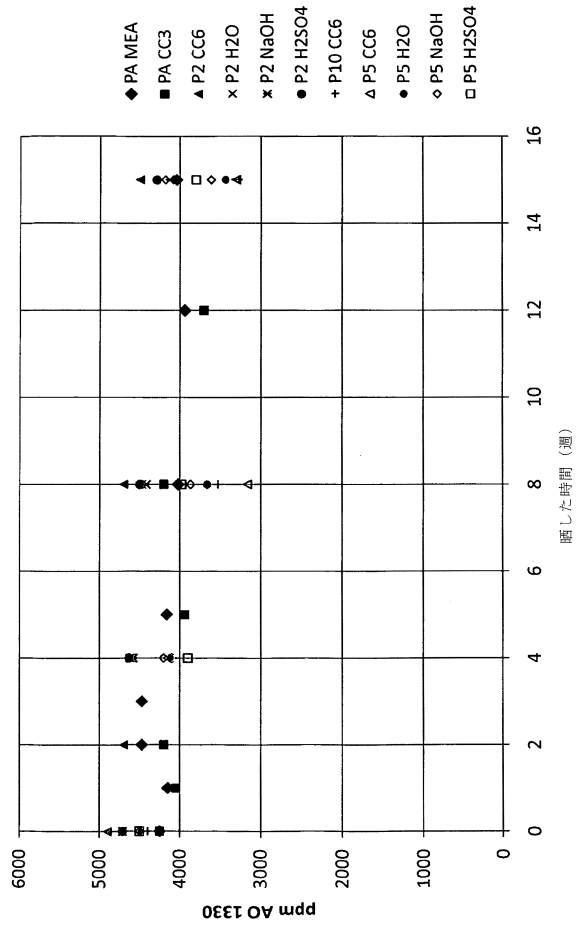


Fig. 13

【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 K 15/32 (2006.01)		C 0 9 K 15/32	C
C 0 9 K 15/12 (2006.01)		C 0 9 K 15/12	
C 0 8 K 5/13 (2006.01)		C 0 8 K 5/13	
C 0 8 K 5/52 (2006.01)		C 0 8 K 5/52	
C 0 8 K 3/34 (2006.01)		C 0 8 K 3/34	
C 0 8 L 23/12 (2006.01)		C 0 8 L 23/12	

- (72)発明者 オイセド, ハリー
ノルウェー国, エヌー3960 ステラ, プロッテリア 1シー
- (72)発明者 ジャルプ, ジョン オーレ
ノルウェー国, エヌー0488 オスロ, ジェルソスヴァイエシ 63
- (72)発明者 フォルシュバルグ, フランク ヘニング
ノルウェー国, エヌー0354 オスロ, バルグスリヨンスゴート 2

審査官 佐々木 典子

- (56)参考文献 特表2006-526496 (JP, A)
特開平09-262930 (JP, A)
欧州特許出願公開第00657684 (EP, A1)
REIJERKERK S R, TUNING OF MASS TRANSPORT PROPERTIES OF MULTI-BLOCK COPOLYMERS FOR CO2 CAPTURE APPLICATIONS, JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, NL, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY, 2010年 9月 1日, V359 N1-2, P54-63
HORROCKS A R, THE EFFECTS OF STRESS, ENVIRONMENT AND POLYMER VARIABLES ON THE DURABILITY 以下備考, POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 英国, 1994年 1月 1日, V46 N2, P181-194, OF ORIENTED POLYPROPYLENE TAPES
THOERNBLOM K, THE EXTRACTABILITY OF PHENOLIC ANTIOXIDANTS INTO WATER AND ORGANIC SOLVENTS 以下備考, POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 英国, 2011年 7月28日, V96 N10, P1751-1760, FROM POLYETHYLENE PIPE MATERIALS - PART I
GEERTZ G, STABILISER DIFFUSION IN LONG-TERM PRESSURE TESTED POLYPROPYLENE PIPES ANALYSED BY IR MICROSCOPY, POLYMER DEGRADATION AND STABILITY, 英国, 2009年 7月 1日, V94 N7, P1092-1102

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- B 0 1 D 5 3 / 1 4 - 5 3 / 1 8
B 0 1 D 5 3 / 3 4 - 5 3 / 8 5
B 0 1 J 1 9 / 0 2
C 0 1 B 3 2 / 0 0 - 3 2 / 9 9 1
CAplus/REGISTRY (STN)