

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 032099

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.04.30

(51) Int. Cl. F16L 9/12 (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01)

(21) Номер заявки
201692133

(22) Дата подачи заявки
2015.04.22

(54) ПОЛИОЛЕФИНОВАЯ ТРУБА

(31) 61/983,062

(56) EP-B1-0490854

(32) 2014.04.23

US-A1-2010084037

(33) US

US-B2-6696154

(43) 2017.04.28

US-A1-2009149588

(86) РСТ/EP2015/058663

(87) WO 2015/162155 2015.10.29

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЮПОНОР ИННОВЕЙШН АБ (SE)

(72) Изобретатель:
Эрикссон Ян, Менссен Todd (US)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к полимерной трубе и, более конкретно, к полиолефиновой трубе, причем данная труба содержит свитый полиолефин, который составляет экструдированный полиолефин, содержащий фотоинициатор. Более конкретно, настоящее изобретение относится к изготовлению пластмассовых труб и шлангов посредством использования экструзии с помощью двух вращающихся в одном направлении шнеков в сочетании с фотоиндуцированным сшиванием термопластических полимеров, таких как полиэтилен, в целях изготовления труб и шлангов из свитого полиэтилена (PEX).

B1

032099

032099
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к полимерной трубе и, более конкретно, к полимерной трубе, причем данная труба содержит сшитый полиолефин, сформированный из экструдированного полиолефина, содержащего фотоинициатор. Настоящее изобретение также относится к полимерной трубе, причем данная труба также содержит соагент и/или стабилизатор; что иногда упоминается как композиция соагента и/или стабилизирующая композиция. Более конкретно, настоящее изобретение относится к изготовлению пластмассовых труб и шлангов посредством использования экструзии с помощью двух вращающихся в одном направлении шнеков в сочетании с фотоиндуцированным сшиванием полиолефиновых полимеров, таких как полиэтилен, для изготовления труб и шлангов из сшитого полиэтилена (PEX). Эти трубы предназначаются для использования в устройствах холодной (например, питьевой) или горячей воды. Они оказываются особенно подходящими в устройствах холодного водоснабжения, поскольку они соответствуют всем действующим стандартам для передачи питьевой воды.

Уровень техники

Экструдированные трубы, изготовленные из полиолефиновых полимеров, хорошо известны в разнообразных промышленных устройствах. Как правило, они используются в строительной промышленности как бытовые трубы для воды, например, питьевой воды, радиаторные трубы, трубы для нагревания полов и аналогичных устройств в судостроении и т. д. Такие трубы могут также использоваться как трубы централизованного теплоснабжения и как технологические трубы в пищевой промышленности и т. д. Другие приложения включают перемещение газообразных текучих сред и суспензий.

Полиолефин, используемый в экструдированных трубах, часто подвергается сшиванию, потому что это обеспечивает ряд преимуществ. Такие преимущества включают, но не ограничиваются этим, долгосрочную устойчивость, включая устойчивость к окислению, что способствует соблюдению действующих правил и стандартов для устройств питьевого водоснабжения, гибкость в установке, включая "эффект памяти", и т. д. Для пластмассовых труб обычно используется сшитый полиэтилен (PEX). Существуют несколько разновидностей PEX, в которых используется ряд различных химических реакций и технологических процессов сшивания. Разнообразные сорта PEX дополнительном содержат другие добавки, такие как антиоксиданты и/или стабилизирующие композиции, в различных концентрациях и сочетаниях. Три известных разновидности PEX для изготовления труб представляют собой PEX-а, PEX-б, и PEX-с.

В процессе PEX-а ("процесс Энгеля" (Engel)) сшивание индуцируется пероксидом под действием нагревания и высокого давления. Получаемая в результате композиция PEX-а сшивается посредством связей между атомами углерода, и образуется сшитая полимерная сетка. Процесс сшивания PEX-а осуществляется в расплавленном состоянии, в отличие от первичных процессов сшивания PEX-б и PEX-с. Первичная реакция представляет собой образование свободных радикалов результате разложения пероксида, который по определению должен присутствовать в случае PEX-а, и после этого свободные радикалы отрывают атомы водорода от полиэтиленовых полимерных цепей. При этом образуются новые углеродные радикалы, которые затем соединяются с соседними полиэтиленовыми цепями, и образуются устойчивые связи между атомами углерода, т. е. сшивки. В результате сшивания, которое считается гомогенным и однородным в случае PEX-а, обеспечивается степень сшивания (как правило, называется "CCL"), составляющая от 70 до 90%, для практических применений. Требуемое значение CCL для PEX-а составляет более чем 70%, как определяет международный стандарт ASTM для труб из сшитого полиэтилена (PEX), F 876-10 (утверждён 01 февраля 2010 г.). Таким образом, процесс PEX-а может использоваться для изготовления труб хорошего качества.

В процессе PEX-б сшивание индуцируется под действием влаги и тепла в течение заданного времени и для его осуществления, как правило, используется "атмосфера сауны". Наиболее часто используемые процессы представляют собой процессы Sioplas (двухстадийный) и Monosil (одностадийный), соответственно. В процессе Sioplas силан, такой как, например, винилсилан, присоединяется посредством привитой сополимеризации к полимеру HDPE перед экструзией трубы. В процессе Monosil силан смешивается с полимером HDPE в течение экструзии трубы. В обоих процессах, которые различаются в химическом отношении на стадиях до сшивания, основной принцип фактического сшивания является практически одинаковым, т. е. сшивание происходит в ходе вторичного процесса после экструзии и ускоряется под комбинированным воздействием тепла и влаги. Это сочетание выступает как активный "реагент", который принимает участие в первичных реакциях гидролиза и конденсации. В принципе, экструдированная труба подвергается воздействию горячей воды и паровой бани. Основное отличие от PEX-а заключается в том, что в случае PEX-б получаемые в результате сшивки не представляют собой связи между атомами углерода, но, напротив, образуются ковалентные связи между атомами кислорода и кремния (силоксановые "мостики"). По сравнению с PEX-а, в случае PEX-б плотность сшивания (CCL) оказывается несколько ниже (от 65 до 70%), а также сшивание является менее однородным.

В процессе PEX-с сшивание обычно называется термином "холодный процесс". В процессе PEX-с не требуются никакие химические реагенты, чтобы ускорять процесс сшивания, но вместо этого воздействие высокозергетического электронного пучка (EB) используется для создания свободных радикалов, необходимых для осуществления отрыва атомов водорода и последующего сшивания. Эти высокозергетические электронные пучки не являются селективными, т. е. они разрушают химические связи нере-

гулируемым образом. В результате этого происходят побочные реакции наряду с целевой реакцией, представляющей собой сшивание HDPE. плотность сшивания в случае PEX-с, как правило, составляет от 70 до 75%, и требуется регулировать продолжительность облучения, поскольку в результате чрезмерно продолжительного воздействия могут получаться обесцвеченные изделия и/или хрупкость. В течение многих лет PEX-с успешно используется, несмотря на несколько проблематичные технологические условия.

Еще один возможный процесс сшивания представляет собой ультрафиолетовое (УФ) отверждение, т.е. фотоиндуцированное сшивание, в котором на композицию для изготовления трубы, содержащую в сочетании полиолефиновый полимер, такой как, например, полиэтилен, фотоинициатор, соагент и стабилизирующую композицию, воздействует ультрафиолетовое излучение, и образуется сшитый полимер. В том случае, где используется полиэтилен, конечное изделие представляет собой трубу из сшитого полиэтилена. Как правило, ультрафиолетовое отверждение рассматривается как "зеленая" и благоприятная для окружающей среды технология, поскольку в этом процессе не используются растворители, и не происходит выбросы летучих химических веществ.

Одна основная проблема, которая характеризует все экструдированные трубы, используемые для устройства питьевого водоснабжения, представляет собой потенциальная опасность выщелачивания разнообразных добавок из полимерной матрицы трубы. Разнообразные добавки, которые включают инициаторы, стабилизаторы, соагенты, технологические добавки, антиоксиданты и т. д., могут выщелачиваться из полимерной матрицы с течением времени и могут принимать участие в загрязнении содержимого текучей среды, которая протекает внутри трубы. Эта проблема становится особенно актуальной в случае таких устройств, как устройства питьевого водоснабжения, и существуют промышленные стандарты, которые количественно определяют допустимые безопасные уровни выщелачивания материалов из трубы с течением времени для таких устройств. Разнообразные добавки должны присутствовать в трубе в процессе ее изготовления, чтобы способствовать обработке трубы, когда экструдируется исходный полимерный материал, а также обеспечивать структурную целостность и устойчивость по отношению к старению и другому разрушению готовой трубы. В то же время, само присутствие этих материалов представляет собой проблему, поскольку эти материалы могут выщелачиваться из полимерной матрицы с течением времени.

Применение пластмассовых труб в устройствах питьевого водоснабжения является проблематичным, как описывается выше. Одна проблема представляет собой требование нахождения правильного стабилизатора или сочетания стабилизаторов, которые обеспечивают долгосрочную устойчивость. Одна мера этой устойчивости представляет собой устойчивость по отношению к хлору согласно стандарту ASTM F2023. В то же время, стабилизаторы, антиоксиданты, фотоинициаторы, соагенты и другие добавки не должны создавать чрезмерно высокие уровни остаточного содержания в конечных трубных изделиях, которые сделали бы невозможным соблюдение требуемых стандартов для труб питьевого водоснабжения (в Северной Америке это стандарт NSF 61). Однако авторы настоящего изобретения обнаружили новое сочетание конкретного технологического процесса, представляющего собой технологию экструзии с помощью двух шнеков, вращающихся в одном направлении, и фотоиндуцированного сшивания, что в сочетании с новым химическим подходом согласно настоящему изобретению, позволяет изготавливать трубы из сшитого полиолефина, которые соблюдают и превосходят требования действующих стандартов, распространяющихся на пластмассовые трубы, используемые для устройств питьевого водоснабжения, такие как трубы из сшитого полиэтилена (PEX).

Как правило, для изготовления труб, которые имеют практическое применение, требуется стабилизирующая композиция. Однако стабилизаторы также проявляют тенденцию к выщелачиванию из пластмассовых труб с течением времени. Стабилизация термопластических полимеров обычно осуществляется посредством смешивания их расплава с одним или несколькими стабилизаторами. В результате этого получается гетерофазная система, содержащая полимер и стабилизатор, которая может наилучшим образом описываться как физическая дисперсия низкомолекулярного стабилизатора в полимерной матрице. В подавляющем большинстве товарные стабилизирующие соединения по своей химической структуре значительно отличаются от образующего матрицу неполярного термопластического полимера. По этой причине совместимость разнообразных традиционных стабилизаторов с полиолефинами, как правило, оказывается неудовлетворительной, и в результате этого возникает миграция, т. е. выщелачивание введенных стабилизаторов на поверхности раздела между полиолефином и прилегающими текучими средами, жидкостями, газами или твердыми материалами. Эта потеря стабилизатора существенно сокращает срок службы полиолефина. Еще более значительную проблему представляет собой тот факт, что миграция стабилизаторов в воду, предназначенную для питья (приготовления пищи), может также производить непрогнозируемое и потенциально токсическое воздействие на потребителей. Авторами настоящего изобретения ранее была разработана стабилизирующая композиция, которая является подходящей для применения в трубах питьевого водоснабжения и которая описана в международной патентной заявке WO 2010/138816.

Способ исследования миграции стабилизатора включает погружение трубы в кипящую воду и последующее измерение продолжительности периода окислительной индукции (OIT), которая представля-

ет собой показатель остаточного содержания активного стабилизатора в трубе и меру легкости, с которой стабилизатор способен выщелачиваться из стенки трубы.

Аналогичным образом, требуются и другие добавки, такие как сшивающие вещества, чтобы обеспечивать структурную целостность труб в отношении их непосредственной способности выдерживать давление протекающей по трубам текучей среды, а также обеспечивать их долгосрочные эксплуатационные характеристики в целом. Долгосрочные эксплуатационные характеристики пластмассовых труб, как правило, оценивают, используя исследование методом стандартной экстраполяции (SEM) согласно стандарту ISO 9080 (например, в Европе) или методом согласно стандарту ASTM D 2837 (например, в Северной Америке). Эти методы включают исследование труб, которые находятся в состоянии повышенного давления и повышенной температуры, и измерение продолжительности времени до разрушения при различных уровнях напряжения. В ходе исследований значительные усилия были сосредоточены на так называемых разрушениях стадии III, которые происходят, когда стабилизирующая композиция теряет свою эффективность, или если степень сшивания является недостаточной.

Европейский патент EP 0490854 B1 описывает использование двухшнековых экструдеров в сочетание с воздействием ультрафиолетового излучения для изготовления труб из сшитого полиэтилена, таких как трубы, предназначенные для устройств горячего водоснабжения. В этом документе описываются специфические фотоинициаторы, которые обеспечивают сшивание, что позволяет быстро обрабатывать полимерные материалы. Здесь описывается ряд производных бензофенона, которые, как упоминается выше, являются совместимыми с полиэтиленом. Однако в данном документе не решается проблема выщелачивания таких материалов из полимерной матрицы.

Полимерные материалы, описанные в европейском патенте EP 0490854 B1, могут изготавливаться с использованием двухшнекового экструдера. Однако в этом патенте в большей степени рассматривается природа фотоинициаторов и фактически не описываются отличительные характеристики экструдера, помимо его способности смешивать и экструдировать материал. Уровни производительности технологической линии, которые могут быть достигнуты посредством способа, заявленного в этом патенте, также являются относительно низкими и составляют 1 м/мин или менее. Это не является идеальным для промышленного производства.

Очевидно, что на известные экструдированные трубы и способы изготовления таких труб распространяется ряд ограничений. Таким образом, существует потребность в новых способах изготовления и/или в новых сочетаниях химических компонентов в целях улучшения способов изготовления и/или свойств полиолефиновых труб.

Задача настоящего изобретения заключается в том, чтобы предложить материалы для изготовления труб, которые могут использоваться в бытовых устройствах холодного и/или горячего водоснабжения. Еще одна задача заключается в том, чтобы предложить материалы, используемые в изготовлении труб для промышленного применения. Следующая задача заключается в том, чтобы предложить трубы, которые являются устойчивыми к выщелачиванию с течением времени одного или нескольких добавляемых компонентов. Следующая задача заключается в том, чтобы предложить трубы для бытовых устройств, которые соблюдают или превышают требования действующих стандартов в отношении одного или нескольких параметров, таких как прочность на разрыв, устойчивость к давлению, разрушение, выщелачивание добавок с течением времени, обесцвечивание и устойчивость по отношению к хлору. Настоящее изобретение решает некоторые или все из этих целей.

Сущность изобретения

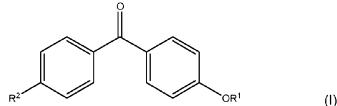
Настоящее изобретение предлагает способ получения экструдированных пластмассовых труб, которые обеспечивают преимущество значительного снижения уровня выщелачивания химических добавок по отношению к существующим изделиям, которые в настоящее время присутствуют на рынке. Настоящее изобретение также предлагает трубу, которая является устойчивой к выщелачиванию в значительно более высокой степени, чем в случае существующих в настоящее время труб. Настоящее изобретение также предлагает трубы, которые обеспечивают преимущество значительно повышенного уровня устойчивости к окислительному разложению. Эти трубы проявляют на превосходном уровне устойчивость по отношению к хлору и превышают действующие требования для устройств питьевого водоснабжения. В способе согласно настоящему изобретению используется новый способ экструзии с помощью двух шнеков, вращающихся в одном направлении, в результате которого, как описывается ниже, получается изделие, имеющее значительно пониженный уровень выщелачивания химических добавок по сравнению с существующими экструдированными трубами, которые используются для устройств питьевого водоснабжения. Новый способ также обеспечивает превосходные долгосрочные эксплуатационные характеристики вследствие превосходного смещивания материалов в процессе экструзии труб, в результате чего обеспечивается максимальная однородность матрицы трубы, которая является уязвимой в отношении устойчивости к окислению.

Согласно настоящему изобретению, предпочтительно используются в сочетаниях один или несколько фотоинициаторов и соагентов, которые могут сочетаться в процессе производства, чтобы обеспечивать на необходимом уровне сшивание полиолефинового полимера (например, полиэтилена), и чтобы производились, например, трубы из сшитого полиэтилена. В то же время, это достигается посредст-

вом обеспечения очень низких уровней выщелачивания компонентов из вытянутой трубы. Настоящее изобретение обеспечивает низкие уровни использования разнообразных компонентов и одновременное сохранение превосходных свойств конечной трубы.

В отношении требований стандарта NSF 61, существует необходимость тщательного выбора инициатора. Долгосрочная устойчивость к окислительному разложению может проявлять менее высокое значение для таких труб согласно настоящему изобретению.

Таким образом, согласно одному аспекту настоящего изобретения, предлагаются полимерная труба, сформированная из полиолефинового структурного полимера и фотоинициатора в количестве, составляющем от 0,02 до 3 мас.%, причем данный фотоинициатор представляет собой соединение формулы I



В качестве R¹ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), (CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴. В качестве R² выбираются -H и -O-R³. В качестве R³ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), (CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵. В качестве R⁴ и R⁵ независимо выбираются -H и -O-R⁶. В качестве R⁶ выбираются -H, -C₁-C₁₈-алкил, -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкенил) или -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкинил). m составляет от 2 до 22; n составляет от 1 до 12; p составляет 2, 3, 4, 5 или 6; q составляет от 2 до 10; r г составляет 0, 1 или 2; s составляет от 2 до 16. Когда R² представляет собой -H, R¹ содержит по меньшей мере 7 атомов углерода. R¹ может представлять собой -C₈-C₂₀-алкил, причем данный алкил необязательно представляет собой разветвленный и/или циклический алкил. В одном варианте осуществления R¹ представляет собой -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил) или -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), где упомянутые алкенил или алкинил необязательно представляют собой разветвленный и/или циклический галоалкенил или галоалкинил. В одном варианте осуществления R¹ представляет собой -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил) или -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), где упомянутые галоалкенил или галоалкинил необязательно представляют собой разветвленный и/или циклический галоалкенил или галоалкинил. При этом указанные выше алкенил, алкинил, галоалкенил или галоалкинил содержат от 8 до 10 атомов углерода. В одном варианте осуществления R¹ представляет собой C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ или C₁₈-алкил, причем упомянутый алкил необязательно представляет собой неразветвленный алкил. В одном варианте осуществления R³ совпадает с R¹, определенным выше. В одном варианте осуществления R¹ и R³ являются одинаковыми. В одном варианте осуществления R¹ и R³ оба представляют собой C₄, C₅, C₆, C₇ или C₈-алкил.

Согласно варианту осуществления фотоинициатор присутствует в количестве, составляющем от 0,2 до 3 мас.%.

Согласно одному варианту осуществления полиолефиновый структурный полимер представляет собой полиэтилен высокой плотности (HDPE), у которого индекс текучести расплава (MFI) составляет по меньшей мере 2. Согласно другому варианту осуществления полиэтилен имеет MFI, составляющий по меньшей мере 5.

Однако в других приложениях может представлять собой преимущество долгосрочная устойчивость к окислению, например, в целях изготовления труб, проявляющих желательные механические свойства в течение продолжительных периодов времени. Такие трубы согласно настоящему изобретению демонстрируют повышенную долгосрочную устойчивость при измерении, например, в процессе исследования функциональности стабилизаторов согласно стандарту ASTM F 876. Для таких труб выщелачивание может представлять собой менее серьезную проблему. Помимо полиолефинового структурного полимера и фотоинициатора, труба может содержать соагент и антиоксидант. Труба может также содержать светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов (HALS). В одном варианте осуществления соагент содержит, по меньшей мере, две реакционноспособные двойные связи между атомами углерода. В одном варианте осуществления соагент выбран из или содержит акрилаты, метакрилаты, полибутиадиены, простые аллиловые эфиры, простые виниловые эфиры и моно- или полиненасыщенные масла.

Трубы согласно настоящему изобретению могут удовлетворять требованиям стандарта NSF 61 в отношении низкого уровня выщелачивания или требованием согласно стандарту ASTM F2023 в отношении долгосрочной устойчивости к хлору. Кроме того, трубы согласно настоящему изобретению могут одновременно удовлетворять требованиям стандарта NSF 61 в отношении низкого уровня выщелачивания или требованием согласно стандарту ASTM F2023 в отношении долгосрочной устойчивости к хлору.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что предусмотренное использование двойного экструдера, имеющего два шнека, врачающиеся в одном направлении (вместо экструдера любого другого типа) обеспечивает необходимые условия для экструзии пластмассовых труб, которые являются более устойчивыми к выщелачиванию добавок. Кроме того, трубы согласно настоящему изобретению демонстрируют улучшенную долгосрочную устойчивость при измерении, например, в процессе исследования функциональности стабилизаторов согласно стандарту ASTM F 876. Кроме того, способ согласно на-

стоящему изобретению обеспечивает изготовление труб из сшитого полиэтилена с исключительно высокой производительностью технологической линии по сравнению с известными способами, в условиях весьма эффективного производства. Как обсуждается ниже, способ согласно настоящему изобретению может работать при производительности технологической линии, составляющей, по меньшей мере, 20 м/мин, например, от 30 до 60 м/мин, и при этом может все же изготавливаться устойчивая и прочная экструдированная труба, например, труба диаметром 0,5 дюйма (1,27 см), определяемая согласно стандарту ASTM F876 для труб из сшитого полиэтилена в Северной Америке.

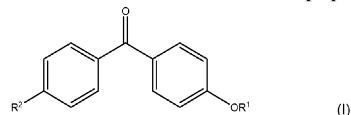
Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предлагается способ получения трубы из сшитого полиолефина, включающий

экструзию смеси из экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, для изготовления экструдированной трубы; и

сшивание полиолефинового структурного полимера посредством воздействия ультрафиолетового излучения на экструдированную трубу,

причем экструзионная смесь содержит полиолефиновый структурный полимер и фотоинициатор в количестве, составляющем от 0,02 до 3 мас.%;

и данный фотоинициатор представляет собой соединение формулы I



В качестве R¹ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), (CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)R⁴. В качестве R² выбираются -H и -O-R³. В качестве R³ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), (CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)R⁵. В качестве R⁴ и R⁵ независимо выбираются -H и -O-R⁶. В качестве R⁶ выбираются -H, -C₁-C₁₈-алкил, -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкенил) или -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкинил). m составляет от 2 до 22; n составляет от 1 до 12; p составляет 2, 3, 4, 5 или 6; q составляет от 2 до 10; и r составляет 0, 1 или 2; s составляет от 2 до 16. Когда R² представляет собой -H, R¹ содержит, по меньшей мере 7 атомов углерода.

Согласно одному варианту осуществления трубы по настоящему изобретению представляет собой трубу из сшитого полиолефина с характеристиками трубы получаемыми посредством

экструзии смеси, содержащей полиолефиновый структурный полимер и фотоинициатор, из экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, для изготовления экструдированной трубы; и

сшивания структурного полимера посредством воздействия ультрафиолетового излучения на экструдированную трубу.

В одном варианте осуществления указанная выше экструзия включает пропускание смеси из экструдера через шестеренчатый насос, а затем через экструзионную головку.

Трубы согласно настоящему изобретению могут использоваться для перемещения текучих сред, например, питьевой воды или горячей воды. Соответственно, согласно следующему аспекту настоящего изобретения, предлагается применение трубы согласно настоящему изобретению для перемещения воды или применение трубы согласно настоящему изобретению в системе водоснабжения. Согласно варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается использование трубы в системе питьевого водоснабжения. Согласно следующему варианту осуществления настоящего изобретения, предлагается использование трубы в системе горячего водоснабжения.

Краткое описание чертежей

Далее варианты осуществления настоящего изобретения будут описаны подробно с представлением сопровождающих чертежей, в числе которых

фиг. 1 представляет технологическую схему иллюстрирующую способ получения труб согласно настоящему изобретению;

фиг. 2 представляет линейную диаграмму, иллюстрирующую устройство, которое может использоваться для осуществления технологических стадий 2-6, представленных на фиг. 1;

фиг. 3 представляет линейную диаграмму, иллюстрирующую устройство, которое может использоваться для осуществления технологических стадий 7-9, представленных на фиг. 1.

Подробное описание

Во всем тексте описания и формулы изобретения в настоящей заявке слова "содержать" и "включать" и соответствующие грамматические формы означают "включающий, но не ограниченный этим" и не предназначаются, чтобы исключать (и не исключают) другие фрагменты, добавки, компоненты, целые числа или стадии. Во всем тексте описания и формулы изобретения в настоящей заявке формы единственного числа включают множественное число, если иные условия не требуются в соответствии с контекстом. В частности, в том случае, где используется неопределенный artikel, настоящее описание следует понимать, как подразумевающее как единственное число, а так и множественное число, если иные

условия не требуются в соответствии с контекстом.

Отличительные особенности, целые числа, характеристики, соединения, химические фрагменты или группы, описанные в сочетании с конкретным аспектом, вариантом осуществления или примером настоящего изобретения, следует понимать как распространяющиеся на любой другой аспект, вариант осуществления или пример, описанный в настоящем документе, если отсутствует несовместимость. Все отличительные особенности, представленные в настоящем описании (включая любые пункты сопровождающей формулы изобретения, реферат и чертежи), и/или все из стадий любого способа или процесса, которые описываются данным образом, могут присутствовать в любом сочетании, за исключением сочетаний, в которых, по меньшей мере, некоторые из таких отличительных особенностей и/или стадий являются взаимоисключающими. Настоящее изобретение не ограничивается подробным описанием какого-либо из вышеупомянутых вариантов осуществления. Настоящее изобретение распространяется любые новые отличительные особенности или их сочетания, которые представлены в настоящем описании (включая любые пункты сопровождающей формулы изобретения, реферат и чертежи), или на любые новые стадии или сочетания стадий любого способа или процесса, которые описываются данным образом.

При чтении следует обратить внимание на все материалы и документы, которые поданы одновременно или раньше по отношению к данному документу в связи с настоящей заявкой и которые являются открытыми для всеобщего ознакомления с данным документом, и содержание всех таких материалов и документов включается в настоящий документ посредством ссылки.

Во избежание сомнения, настоящим заявляется, что информация, представленная выше в настоящем описании под заголовком "Уровень техники", имеет отношение к настоящему изобретению и должна рассматриваться в качестве части раскрытия настоящего изобретения.

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут использоваться для разнообразных приложений, например, таких как системы горячего и/или холодного питьевого водоснабжения, напольные трубчатые радиаторы или системы сточной воды, а также системы пожаротушения, технологические трубы в промышленности, например, в пищевой промышленности, системы для перемещения неводных текучих сред, таких как газы и суспензии, а также другие приложения. Согласно некоторым вариантам осуществления, эти полимерные трубы включают основную трубу и один или несколько слоев, нанесенных на основную трубу. Примеры разнообразных слоев, которые могут быть нанесены на полимерную основную трубу, представляет патентная заявка США № 2010/0084037, озаглавленная "Способы и композиции для покрытия трубы", которая во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. Согласно другим вариантам осуществления, полимерная труба включает основную трубу, причем на данную основную трубу не наносятся дополнительные слои, т. е. такая труба состоит из единственного слоя (является однослойной).

Стандарты и сертификации для труб

Стандарты и стандартные процедуры исследования труб, указанные в настоящем описании, включают следующие:

международный стандарт для труб из сшитого полиэтилена (PEX) ASTM F 876-10 (утвержден 01 февраля, 2010 г.) ("ASTM F876");

международный стандартный метод исследования для оценки устойчивости к окислению труб и систем из сшитого полиэтилена (PEX) для горячей хлорированной воды ASTM F2023-10 (утвержден 01 августа 2010 г.) ("ASTM F2023");

международный стандартный метод исследования для получения гидростатического проектного обоснования труб из термопластических материалов или проектного обоснования для эксплуатации под давлением трубных изделий из термопластических материалов ASTM D2837-11 (утвержден 01 апреля 2011 г.) ("ASTM D2837");

стандартный метод исследования для периода окислительной индукции полиолефинов с применением дифференциальной сканирующей калориметрии ASTM D 3859-98 (утвержден 10 июля 1998 г.) ("ASTM D3895");

международный стандарт/американский национальный стандарт для содержания добавок в питьевой воде NSF 61-2011 (от 10 июня 2011 г.) ("NSF 61"); и стандарт EN ISO 15875.

Содержание всех этих стандартов включается в настоящий документ посредством ссылки.

Исследования, которые упоминаются в настоящем документе, представляют собой известные промышленные стандарты, которые являются известными специалистам в данной области техники. Таким образом, авторы настоящего изобретения лишь кратко ссылаются на них в интересах краткости изложения. Однако содержание этих стандартов составляет неотъемлемую часть настоящего изобретения при том условии, что трубы согласно настоящему изобретению соблюдают или превышают требования стандартов. Следовательно, содержание этих стандартов определено включается в настоящее описание посредством ссылки. В настоящее время труба из PEX в Северной Америке должна выдерживать условия давления и температуры, составляющие, соответственно, 160 фунтов на квадратный дюйм (1,1 МПа) при 73,4°F (23°C), 100 фунтов на квадратный дюйм (0,69 МПа) при 180°F (82,2°C) и 100 фунтов на квадратный дюйм (0,55 МПа) при 200°F (93,3°C). Минимальные характеристики разрыва в условиях 100 фунтов

на квадратный дюйм (0,33 МПа) при 73,4°F (23°C) определяются для труб диаметром 5/8 дюйма (15,875 мм) и более. Дополнительные эксплуатационные характеристики и требования для труб и шлангов из PEX представляет стандарт ASTM F867.

Стандарты ASTM F876 (Северная Америка) и EN ISO 15875 (Европа): перед вводом изделий в эксплуатацию каждая труба должна пройти все требуемые исследования в соответствии с этими двумя стандартами, соответственно. В частности, ниже перечислены требования, для которых необходим наибольший расход времени и труда.

Условия температуры/давления: согласно стандарту NSF/PPI, трубы утверждаются только в том случае (для Северной Америки), если они выдерживают испытание в течение 2000 ч без разрушения. Данное испытание осуществляется в условиях повышенных температур и давлений. Как правило, труба не должна быть отбракована, если она проходит данное испытание, но все же труба должна выдерживать 16000 ч для полноты испытания.

Устойчивость к хлору измеряется согласно стандарту ASTM F2023, и для завершения данного исследования требуется приблизительно от 12 до 15 месяцев.

Качественное исследование уровня стабилизации может осуществляться посредством измерения периода окислительной индукции (OIT) в соответствии со стандартом ASTM D3895.

Для изготовления потребительских изделий используются определенные добавки, требуемые, как правило, любых изделий, в которых содержатся полимеры. Например, трубы для устройств питьевого водоснабжения обычно содержат стабилизаторы, антиоксиданты, сшивающие вещества, технологические добавки и другие вещества, представляющие собой компоненты конечной композиции для изготовления трубы, независимо от способа изготовления. Эти добавки, как правило, являются необходимыми, чтобы придавать трубам желательные физические свойства, например, трубы, которые удовлетворяют требованиям стандартов ASTM F876 и/или EN ISO 15875. Однако эти химические добавки обычно подвергаются выщелачиванию химических продуктов из конечной трубы.

Однако выщелачивание химических веществ в трубе является нежелательным. Кроме того, для определенных приложений существуют предельные установленные уровни выщелачивания химических веществ. Например, стандарт NSF 61 устанавливает предельные величины выщелачивания химических веществ из труб для питьевой воды.

Стандарт NSF 61 относится к гигиеническим требованиям и определяет необходимость сокращения до минимума выщелачивания химических веществ из готовых труб. В Северной Америке трубы для питьевой воды должны проходить исследование согласно стандарту NSF 61. Цель данного исследования заключается в том, чтобы гарантировать потребителю, что качество воды внутри трубы не ухудшается посредством выщелачивания химических веществ. Существуют три способа выполнения данного исследования: (1) одноточечное исследование, (2) многоточечное исследование через 21 сутки и (3) многоточечное исследование через 107 суток. Все три исследования включают смену воды внутри трубы через каждые 24 часа в течение продолжительного периода времени. Для одноточечного исследования используется только водный экстракт, полученный через 17 суток. Для многоточечных исследований анализируются водные экстракты, полученные в течение нескольких суток, и данные с результатами затем используются для построения кривой распада.

Водные экстракты анализируют, используя газовый хроматограф, оборудованный масс-спектрометрическим детектором (ГХ/МС). В случае необходимости также используются и другие аналитические методики. За 24 ч перед отбором образца для анализа некоторые из образцов нагреваются при 82°C в течение 30 мин. Нагретые экстракты затем анализируются с помощью ГХ/МС в отношении полулетучих соединений с использованием метода EPA624. Остальные образцы выдерживаются при комнатной температуре, а затем анализируются с помощью ГХ/МС в отношении летучих соединений с использованием метода EPA524.

Для прохождения многоточечных исследований концентрация всех химических веществ, экстрагированных водой должны уменьшаться ниже предела краткосрочного воздействия (STEL) через 17 суток и ниже полной допустимой концентрации (TAC) через 107 суток. Для одноточечного исследования оба предела (STEL и TAC) должны соблюдаться через 17 суток.

Допустимые пределы согласно стандарту NSF 61 обычно составляли порядка частей на миллион до недавнего времени, когда требования стали более строгими, и, например, установленные пределы составляют порядка частей на миллиард для ряда соединений согласно действующим стандартам NS.

Степень сшивания может количественно определяться в соответствии со следующим условием стандарта ASTM F876: "6.8. Степень сшивания - при исследовании в соответствии с пунктом 7.9 степень сшивания материала трубы на основе PEX должна находиться в интервале от 65 до 89% включительно. В зависимости от используемого процесса, должны обеспечиваться следующие минимальные процентные значения для степени сшивания: сшивание на 70% с помощью пероксидов (PEX-a), на 65% с помощью азосоединений, на 65% с помощью электронного пучка (PEX-c) или на 65% с помощью силеновых соединений (PEX-b)". В идеальном случае трубы должны иметь высокий, т. е. составляющий, по меньшей мере, 50% (предпочтительно, по меньшей мере, 65%) уровень сшивания согласно стандарту. Однако для некоторых приложений может оказаться приемлемой и менее высокая степень сшивания.

Согласно настоящему изобретению могут быть изготовлены экструдированные трубы, которые, в основном, обеспечивают определенный целевой уровень сшивания (CCL), составляющий, например, 73%, и важный факт, который обнаружили авторы настоящего изобретения, заключается в том, что степень сшивания могла поддерживаться на уровне, составляющем приблизительно $73\pm0,5\%$ для данной композиции. Согласно традиционным способам экструзии предшествующего уровня техники, данная изменчивость составляет, по меньшей мере, 3% и вплоть до 5%, но может быть во много раз больше.

Настоящее изобретение предлагает способ изготовления труб, которые могут иметь высокий уровень CCL, который составляет по меньшей мере 65% (например, по меньшей мере 70%), согласованным и однородным образом, чтобы соблюдались или превышались требования стандарта ASTM F876. Трубы согласно настоящему изобретению могут удовлетворять стандарту NSF 61 в отношении остаточного содержания. Трубы согласно настоящему изобретению могут иметь высокий уровень CCL, а также могут удовлетворять стандарту NSF 61 в отношении остаточного содержания.

Определения

Следующие разъяснения терминов и методов представлены в целях лучшего описания настоящего изобретения и ознакомления обычных специалистов в данной области техники с практикой настоящего изобретения.

Термины "алкил", " C_1-C_{10} -алкил" и " C_x-C_y -алкил" (где x составляет, по меньшей мере, 1 и менее чем 10, и у представляет собой число, составляющее более чем 10), которые используются в настоящем документе, включают ссылку на имеющий неразветвленную или разветвленную цепь алкильный фрагмент, содержащий, например, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 атомов углерода. Данные термины включают ссылку, например, на метил, этил, пропил (н-пропил или изопропил), бутил (н-бутил, втор-бутил или трет-бутил), пентил, гексил и т. п. В частности, алкил может представлять собой " C_1-C_6 -алкил", т. е. алкил, содержащий 1, 2, 3, 4 или 5 атомов углерода; или " C_1-C_4 -алкил", т. е. алкил, содержащий 1, 2, 3 или 4 атома углерода. Термин "низший алкил" включает ссылку на алкильные группы, содержащие 1, 2, 3 или 4 атома углерода.

Термины "алкенил", " C_2-C_{10} -алкенил" и " C_x-C_y -алкенил" (где x составляет, по меньшей мере, 2 и менее чем 10, и у представляет собой число, составляющее более чем 10), которые используются в настоящем документе, включают ссылку на имеющий неразветвленную или разветвленную цепь алкильный фрагмент, содержащий, например, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10 атомов углерода и имеющий, кроме того, по меньшей мере, одну двойную связь, имеющую стереохимическую конфигурацию E или Z, где это является применимым. Данный термин включает ссылку, например, на этенил, 2-пропенил, 1-бутенил, 2-бутенил, 3-бутенил, 1-пентенил, 2-пентенил, 3-пентенил, 1-гексенил, 2-гексенил и 3-гексенил и т. п. В частности, алкенил может представлять собой " C_2-C_6 -алкенил", т. е. алкенил, содержащий 2, 3, 4, 5 или 6 атомов углерода; или " C_2-C_4 -алкенил", т. е. алкенил, содержащий 2, 3 или 4 атома углерода. Термин "низший алкенил" включает ссылку на алкенильные группы, содержащие 2, 3 или 4 атома углерода.

Термин "циклоалкил", который используется в настоящем документе, включает ссылку на алициклический фрагмент, содержащий 3, 4, 5, 6, 7 или 8 атомов углерода в единственном кольце. Циклоалкил может функционализироваться группой, такой как эпоксидная группа, и тогда образуется циклоалкилэпоксид. Группа такого типа будет содержать два конденсированных кольца. Циклоалкил может функционализироваться группой, такой как изоцианатная группа, и тогда образуется циклоалкилизоцианат. В качестве альтернативы, группа может представлять собой мостиковую или полициклическую кольцевую систему, причем более чем одна из них может функционализироваться эпоксидной группой. Например, мостиковая или полициклическая кольцевая система может содержать два кольца, причем оба из них функционализируются эпоксидной группой. Как правило, циклоалкильные группы являются моноциклическими. Термин "циклоалкил" включает ссылку на группы, такие как циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, норборнил, бицикло[2.2.2]октил и т. п.

Термины "алкокси" и " C_1-C_6 -алкокси", которые используются в настоящем документе, включают ссылку на -O-алкил, причем данный алкил имеет неразветвленную или разветвленную цепь и содержит 1, 2, 3, 4, 5 или 6 атомов углерода. Согласно вариантам осуществления одного класса, "алкокси" содержит 1, 2, 3 или 4 атома углерода. Данный термин включает ссылку, например, на метокси, этокси, пропокси, изопропокси, бутокси, трет-бутокси, пентокси, гексокси и т. п. Термин "низший алкокси" включает ссылку на алкоксигруппы, содержащие 1, 2, 3 или 4 атома углерода.

Термины "гало" или "галоген", которые используются в настоящем документе, включает ссылку на F, Cl, Br или I. В частности, согласно классу вариантов осуществления, галоген представляет собой F или Cl, из которых F является более распространенным.

В том случае, где соединения, фрагменты, способы или изделия описываются как "необязательно" имеющие отличительные особенности, настоящее изобретение включает такие соединения, фрагменты, способы или изделия, имеющие данные отличительные особенности, а также такие соединения, фрагменты, способы или изделия, у которых отсутствуют данные отличительные особенности. Таким образом, когда фрагмент описывается как "необязательно замещенный", настоящее изобретение включает незамещенный фрагмент и замещенный фрагмент.

В том случае, где два или более фрагментов описываются как "независимо" или "в каждом случае

"независимо" выбранные из списка атомов или групп, это означает, что данные фрагменты могут быть одинаковыми или различными. Таким образом, индивидуальные особенности каждого фрагмента являются независимыми от индивидуальных особенностей одного или нескольких других фрагментов.

Термин "CCL" означает плотность сшивания, которая, как правило, выражается в процентах. Во всем тексте описания и формулы изобретения в настоящем документе термины "степень сшивания", "уровень сшивания" и "плотность сшивания" или аналогичные термины означают CCL.

Термин "STEL" означает предел краткосрочного воздействия. Как правило, он представляет собой максимальную концентрацию загрязняющего вещества (например, соединения), которая является допустимой в соответствии со стандартом. Например, стандарт NSF 61 определяет значения STEL, которые представляют собой максимальную концентрацию загрязняющего вещества в питьевой воде, которая является допустимой для острого воздействия при вычислении в соответствии со стандартом.

Термин "TAC" означает полную допустимую концентрацию. Как правило, она представляет собой максимальную концентрацию загрязняющего вещества (например, соединения), которое одно изделие может высвобождать в текущую среду. Например, стандарт NSF 61 определяет значения TAC, которые представляют собой максимальную концентрацию загрязняющего вещества в питьевой воде, которая является допустимой для высвобождения одним изделием в соответствии со стандартом.

Трубы

Если в настоящем описании не определяется иное условие, любая ссылка на определенный компонент (например, полиолефиновый структурный полимер, фотоинициатор, реакционноспособное вещество для экструзии, соагент, светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов, антиоксидант или любые необязательные добавки) в количестве, выраженном в массовых процентах, представляет собой ссылку на компонент, содержание которого составляет данное число массовых процентов по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует данный компонент.

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению содержат полиолефиновый структурный полимер. Хотя структурный полимер может представлять собой полиэтилен (PE), обычные специалисты в данной области техники понимают, что вместо полиэтилена могут использоваться и другие разнообразные структурные полимеры. Например, структурный полимер может представлять собой полипропилен, такой как полиэтилен (например, полиэтилен повышенной термостойкости или PE-RT), полипропилен (PP), полибутилены (PB); любые соответствующие сополимеры; полиолефиновые сополимеры, такие как сополимер этилена и малеинового ангидрида); а также и другие полимеры. Например, структурный полимер может представлять собой полиэтилен, полипропилен, полибутилен и высшие олефиновые полимеры; сополимеры, которые образуют этилен, пропилен, 1-бутен, 2-бутен, 1-пентен, 1-гексен, 1-гептен и 1-октен, а также соответствующие изомеры, которые они образуют друг с другом и с другими ненасыщенными мономерами. Также включаются блочные сополимеры и полимерные смеси, содержащие полимеризованные мономеры любого из вышеупомянутых полимеров. Полимерная труба может содержать, по меньшей мере, 85 мас.% полиолефинового структурного полимера, по меньшей мере, 90 мас.% полиолефинового структурного полимера, или, по меньшей мере, 95 мас.% полиолефинового структурного полимера.

Предпочтительные полиолефиновые структурные полимеры для использования согласно настоящему изобретению включают полиэтилен, полипропилен и их смеси.

Полиэтилен (PE) классифицируется по нескольким различным категориям на основании, главным образом, его плотности и разветвленности. Эксплуатационные характеристики и механические свойства конечного продукта зависят в значительной степени от различных параметров, таких как степень и тип разветвления, кристалличность, плотность, молекулярная масса и ее распределение. Как упомянуто выше, трубы из сшитого полиэтилена до настоящего времени наиболее часто изготавливались из полиэтилена высокой плотности (HDPE), однако настоящее изобретение является применимым и в том случае, где полиолефин или полиэтилен любого типа используется для изготовления однослойных или многослойных пластмассовых труб, включая, но не ограничиваясь этим, полиэтилен низкой плотности (LDPE), полиэтилен средней плотности (MDPE), полиэтилен сортов PE 100, PE 80, PE-RT и ультравысокомолекулярный полиэтилен (UHMWPE) или их сочетания. Примеры имеющегося в продаже полиэтилена, который может использоваться в трубах согласно настоящему изобретению, представляют собой Basell Q 456, Basell Q 456B, Basell New Resin, Basell Q 471 (все они поставляются компанией Equistar Chemicals, LP Lyondell Basell Company (Клинтон, штат Айова, США)), Borealis HE 1878, Borealis HE 1878 E, Borealis HE 2550 (все они поставляются компанией Borealis AG).

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут содержать сшитый полиэтилен (PEX) в качестве полиолефинового структурного полимера, и в этом случае труба может представлять собой трубу из сшитого полиэтилена. В структурном полимере в такой трубе может содержаться или ее может составлять полиэтилен любого из разнообразных типов, упомянутых в настоящем документе, подвергнутый сшиванию, предпочтительно под действием ультрафиолетового излучения.

Трубы согласно настоящему изобретению могут представлять собой трубы, например, трубы из сшитого полиэтилена, которые удовлетворяют требованиям давления и температуры, составляющим, соответственно, 160 фунтов на квадратный дюйм (1,1 МПа) при 23°C (73,4°F), 100 фунтов на квадратный

дюйм (0,69 МПа) при 82,2°C (180°F) и 100 фунтов на квадратный дюйм (0,55 МПа) при 93,3°C (200°F). Минимальные характеристики разрыва в условиях 100 фунтов на квадратный дюйм (0,33 МПа) при 73,4°F (23°C) определяются для труб диаметром 5/8 дюйма (15,875 мм) и более. Дополнительные эксплуатационные характеристики и требования для труб и шлангов из PEX представляет стандарт ASTM F867, утвержденный 01 февраля 2010 г., который во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки.

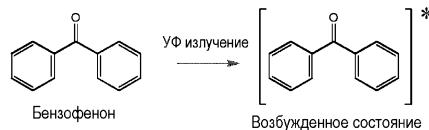
Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут содержать фотоинициатор, например, один или несколько фотоинициаторов; например, по меньшей мере 1, по меньшей мере 2, по меньшей мере 3, по меньшей мере 4 или по меньшей мере 5 фотоинициаторов, как определяется в настоящем документе. Фотоинициатор может присутствовать в количестве, составляющем от 0,02 до 3 мас.%, например, от 0,2 до 3 мас.%, например, фотоинициатор может присутствовать в количестве, составляющем от 0,2 до 2,5 мас.% или от 0,2 до 2 мас.%. Например, фотоинициатор может присутствовать в количестве, составляющем от 0,3 до 1,5 мас.%, от 0,4 до 1,2 мас.% или от 0,4 до 1 мас.%; например, приблизительно 0,5 мас.%, приблизительно 0,75 мас.% или приблизительно 1 мас.%.

Фотоинициатор играет важную роль в сшивании полиолефинового структурного полимера. Фотоинициатор может выбираться из класса "свободнорадикальные фотоинициаторы типа II". Примерные фотоинициаторы типа II представляют собой бензофенон и его производные, тиоксантон и его производные, антрахинон и его производные, камфорхинон, бензил и дibenзосуберенон.

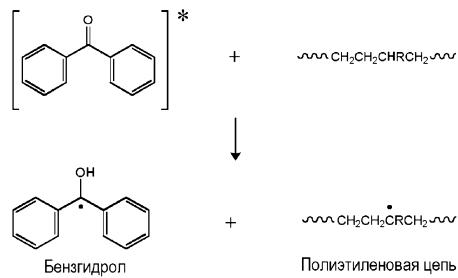
Фотоинициаторы типа II вступают в бимолекулярную реакцию, в которой с фотоинициатором в возбужденном состоянии обычно взаимодействует вторая молекула (сознитор), и образуются свободные радикалы. Фотоинициатор в возбужденном состоянии может также отрывать атомы водорода от окружающей полимерной матрицы, например, от полиэтиленового полимерного скелета, в результате чего индуцируется и осуществляется необходимое сшивание, которое играет важную роль согласно настоящему изобретению.

Фотоинициатор может представлять собой бензофенон или производное бензофенона. Например, в качестве фотоинициатора могут выбираться одно или несколько соединений, представляющих собой бензофенон, бензофенон, замещенный в положении 4, и бензофенон, замещенный в положениях 4 и 4'. Когда используется такой фотоинициатор, процесс сшивания осуществляется по радикальному механизму, который ускоряет сшивание. Этот процесс, который проиллюстрирован ниже для бензофенона, используемого в качестве фотоинициатора, и полиэтилена, включает стадии инициирования, отрыва атомов водорода и сшивание.

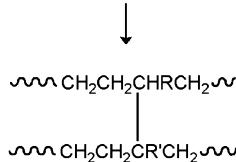
Инициирование:



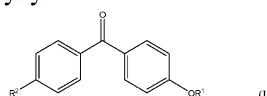
Отрыв атомов водорода от полиэтиленовой цепи:



Сшивание и образование сшитой полимерной сетки (в данном примере PEX):



Фотоинициатор может представлять собой бензофенон, замещенный в положении 4 или в положениях 4 и 4' и имеющий следующую формулу:



В качестве R¹ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_R⁴. Согласно варианту осуществления, в качестве R¹ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил),

$-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}-\text{алкинил})$. В качестве R^1 могут выбираться $-C_5-C_{22}$ -алкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}-\text{алкенил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}-\text{алкинил})$. В качестве R^1 могут выбираться $-C_6-C_{20}$ -алкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}-\text{алкенил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}-\text{алкинил})$.

Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой неразветвленный цепь алкил, алкенил или алкинил. Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой имеющие разветвленные цепи алкил, алкенил или алкинил. Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой или содержать циклический алкил, алкенил или алкинил. Алкенил может содержать 1 или 2 двойные связи, например, алкенил может содержать 1 двойную связь. Алкинил может содержать 1 или 2 тройные связи, например, алкинил может содержать 1 тройную связь.

R^1 может представлять собой $-C_4-C_{24}$ -алкил, например, $-C_5-C_{22}$ -алкил, например, $-C_6-C_{20}$ -алкил или $-C_8-C_{18}$ -алкил. R^1 может представлять собой $-C_4$ -алкил, $-C_5$ -алкил, $-C_6$ -алкил, $-C_7$ -алкил, C_8 -алкил, $-C_9$ -алкил, $-C_{10}$ -алкил, $-C_{11}$ -алкил, $-C_{12}$ -алкил, $-C_{13}$ -алкил, $-C_{14}$ -алкил, $-C_{15}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{17}$ -алкил, $-C_{18}$ -алкил, $-C_{19}$ -алкил, $-C_{20}$ -алкил, $-C_{21}$ -алкил, $-C_{22}$ -алкил, $-C_{23}$ -алкил или $-C_{24}$ -алкил; например, R^1 может представлять собой $-C_8$ -алкил, $-C_9$ -алкил, $-C_{10}$ -алкил, $-C_{11}$ -алкил, $-C_{12}$ -алкил, $-C_{13}$ -алкил, $-C_{14}$ -алкил, $-C_{15}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{17}$ -алкил, $-C_{18}$ -алкил.

R^1 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкенил). Например, R^1 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}$ -алкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}$ -алкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{18-m}$ -алкенил). R^1 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкинил). Например, R^1 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}$ -алкинил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}$ -алкинил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{18-m}$ -алкинил).

R^1 может представлять собой $-C_4-C_{24}$ -гaloалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m})$ -гaloалкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m})$ -гaloалкинил). В качестве R^1 могут выбираться $-C_5-C_{22}$ -гaloалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m})$ -гaloалкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m})$ -гaloалкинил). В качестве R^1 могут выбираться $-C_6-C_{20}$ -гaloалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m})$ -гaloалкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m})$ -гaloалкинил).

Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой имеющие неразветвленные цепи галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой имеющие разветвленные цепи галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой или содержать циклический галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкенил может содержать 1 или 2 двойные связи, например, галоалкенил может содержать 1 двойную связь. Галоалкинил может содержать 1 или 2 тройные связи, например, галоалкинил может содержать 1 тройную связь.

R^1 может представлять собой $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^4$.

В качестве R^2 выбираются $-H$ и $-O-R^3$. R^2 может представлять собой $-H$. R^2 может представлять собой $-O-R^3$.

В качестве R³ выбираются -C₄-C₂₄-алкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-гaloалкил, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-гaloалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-гaloалкинил), (CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)R⁵.

Согласно варианту осуществления, в качестве R^3 выбираются $-C_4-C_{24-} \text{-алкил}$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m} \text{-алкенил})$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m} \text{-алкинил})$. В качестве R^3 могут выбираться $-C_5-C_{22-} \text{-алкил}$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m} \text{-алкенил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m} \text{-алкинил})$. В качестве R^3 могут выбираться $-C_6-C_{20-} \text{-алкил}$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m} \text{-алкенил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m} \text{-алкинил})$.

Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой неразветвленный цепь алкил, алкенил или алкинил. Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой имеющие разветвленные цепи алкил, алкенил или алкинил. Алкил, алкенил или алкинил могут представлять собой или содержать циклический алкил, алкенил или алкинил. Алкенил может содержать 1 или 2 двойные связи, например, алкенил может содержать 1 двойную связь. Алкинил может содержать 1 или 2 тройные связи, например, алкинил может содержать 1 тройную связь.

R^3 может представлять собой $-C_4-C_{24}$ -алкил, например, C_5-C_{22} -алкил, например, $-C_6-C_{20}$ -алкил или $-C_8-C_{18}$ -алкил. R^3 может представлять собой $-C_4$ -алкил, $-C_5$ -алкил, $-C_6$ -алкил, $-C_7$ -алкил, C_8 -алкил, $-C_9$ -алкил, $-C_{10}$ -алкил, $-C_{11}$ -алкил, $-C_{12}$ -алкил, $-C_{13}$ -алкил, $-C_{14}$ -алкил, $-C_{15}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{17}$ -алкил, $-C_{18}$ -алкил, $-C_{19}$ -алкил, $-C_{20}$ -алкил, $-C_{21}$ -алкил, $-C_{22}$ -алкил, $-C_{23}$ -алкил или $-C_{24}$ -алкил; например, R^3 может представлять собой $-C_8$ -алкил, $-C_9$ -алкил, $-C_{10}$ -алкил, $-C_{11}$ -алкил, $-C_{12}$ -алкил, $-C_{13}$ -алкил, $-C_{14}$ -алкил, $-C_{15}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{16}$ -алкил, $-C_{17}$ -алкил, $-C_{18}$ -алкил.

R^3 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}-\text{алкенил})$. Например, R^3 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}-\text{алкенил})$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}-\text{алкенил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{18-m}-\text{алкенил})$. R^3 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}-\text{алкинил})$. Например, R^3 может представлять собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m}-\text{алкинил})$, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m}-\text{алкинил})$ или $-(CH_2)_m(C_2-C_{18-m}-\text{алкинил})$.

R^3 может представлять собой $-C_4-C_{24}$ -галоалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m})$ -галоалкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m})$ -галоалкинил). В качестве R^3 могут выбираться $-C_5-C_{22}$ -галоалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m})$ -галоалкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{22-m})$ -галоалкинил). В качестве R^3 могут выбираться $-C_6-C_{20}$ -галоалкил, $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m})$ -галоалкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{20-m})$ -галоалкинил).

Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой имеющие неразветвленные цепи.

пи галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой имеющие разветвленные цепи галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкил, галоалкенил или галоалкинил могут представлять собой или содержать циклический галоалкил, галоалкенил или галоалкинил. Галоалкенил может содержать 1 или 2 двойные связи, например, галоалкенил может содержать 1 двойную связь. Галоалкинил может содержать 1 или 2 тройные связи, например, галоалкинил может содержать 1 тройную связь.

R^3 может представлять собой $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^5$.

Когда R^2 представляет собой -H, R^1 содержит, по меньшей мере, 7 атомов углерода; например, по меньшей мере, 8, 9, 10 или 11 атомов углерода; например, по меньшей мере, 8 атомов углерода.

Согласно варианту осуществления, R^2 представляет собой -H, и R^1 не представляет собой -C₄-C₁₀-алкил, -C₂₀-алкил, -C₄-C₁₀-алкенил или -C₂₀-алкенил. Например, согласно варианту осуществления, когда R^2 представляет собой -H, R^1 не представляет собой -C₁₀-алкил, -C₂₀-алкил, -C₁₀-алкенил или -C₂₀-алкенил.

Когда R^2 представляет собой -O-R³, R^1 и R^3 могут быть одинаковыми. Когда R^2 представляет собой -O-R³, R^1 и R^3 могут быть различными.

В качестве R^4 выбираются -H и -O-R⁶. R^4 может представлять собой -H. R^4 может представлять собой -O-R⁶.

В качестве R^5 выбираются -H и -O-R⁶. R^5 может представлять собой -H. R^5 может представлять собой -O-R⁶.

R^4 и R^5 могут быть одинаковыми или различными. Когда R^4 и R^5 одновременно представляют собой -O-R⁶, оба R^6 могут быть одинаковыми или различными.

В качестве R^6 выбираются -H, -C₁-C₁₈-алкил, -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкенил) или -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкинил). Например, R^6 может представлять собой -H. Например, R^6 может представлять собой -C₁-C₆-алкил, например, -C₁-C₄-алкил.

m составляет от 2 до 22. Например, m составляет 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, или 22. Предпочтительно m составляет 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 или 20, например, от 6 до 18, от 8 до 18 или от 10 до 18. Например, когда R^2 представляет собой -H, m может составлять по меньшей мере 7, например, по меньшей мере 8, по меньшей мере 10 или по меньшей мере 12. Например, когда R^2 представляет собой -H, m может составлять от 8 до 18, от 8 до 16, от 8 до 14, от 10 до 18, от 10 до 16 или от 10 до 14.

n составляет от 1 до 12. Например, n может составлять 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 или 12. Предпочтительно n составляет 1, 2, 3, 4, 5 или 6, например, n может составлять 2, 3 или 4.

p составляет 2, 3, 4, 5 или 6. Например, p может составлять 2, 3 или 4, например, 2 или 3.

q составляет от 2 до 10. Например, q может составлять 2, 3, 4, 5, 6, 7 или 8; например, q может составлять от 2 до 6, от 2 до 4, от 3 до 6 или от 3 до 4. Предпочтительно, q составляет 2, 3 или 4.

r составляет 0, 1 или 2. Например, r может составлять 0 или 1.

s составляет от 2 до 16. Например, s может составлять 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 или 16. s может составлять 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12; например, s может составлять от 2 до 8, от 2 до 6, от 4 до 8 или от 4 до 6.

Не намереваясь ограничиваться какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения считают, что алкильные, циклоалифатические или аналогичные группы соединений, используемых в качестве фотоинициаторов согласно настоящему изобретению, способствуют уменьшению выщелачивания 4- и 4,4'-производных бензофенона из полимерной матрицы и соответствующих производных бензидрола из получаемой в результате трубы. Например, авторы считают, что алкильные, циклоалифатические или аналогичные группы, занимающие положения 4 и 4,4' производных бензофенона или бензидрола создают часть соединения, с которой является совместимым полиолефиновый структурный полимер (например, полиэтилен). Эта совместимость обеспечивает такой уровень смешиваемости и однородности в полимерной смеси, который предотвращает выщелачивание фотоинициатора и соответствующих производных бензидрола из трубы. В том случае, где производное бензофенона, используемое в качестве фотоинициатора, содержит по меньшей мере одну алкенильную или алкинильную связь в группах, занимающих положения 4 и/или 4' в бензофеноновом фрагменте, становится возможным образование ковалентной связи с полиолефиновым структурным полимером, из которого состоит труба, что может дополнительно предотвращать выщелачивание фотоинициатора и соответствующих производных бензидрола из трубы.

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут содержать соагент, например, один или несколько соагентов; например по меньшей мере 1, по меньшей мере 2, по меньшей мере 3, по меньшей мере 4 или по меньшей мере 5 соагентов, которые определяются в настоящем документе. Выбранные соагенты (мономеры и/или олигомеры), которые используются в композициях согласно настоящему изобретению, содержат, по меньшей мере, одну пригодную для полимеризации двойную связь или реакционноспособную группу. Соагент обеспечивает дополнительные сшивки между полиолефиновыми цепями полиолефинового структурного полимера. Таким образом, соагент своим действием усиливает и повышает эффективность процесса сшивания, например, в том случае, где полиолефиновый

структурный полимер представляет собой полиэтилен, соагент способствует сшиванию полиэтиленовых цепей и образованию сшитого полиэтилена. Соагент (или сочетание нескольких соагентов) может присутствовать в количестве, составляющем от 0,02 до 10 мас.%. Например, соагент может присутствовать в количестве, составляющем от 0,1 до 5 мас.%, от 0,2 до 1 мас.%, от 0,3 до 0,7 мас.%, например, приблизительно 0,5 мас.%.

В качестве соагента могут выбираться соагенты, содержащие реакционноспособные группы, такие как акрилаты, простые аллиловые эфиры, полибутидиены, простые виниловые эфиры, а также ненасыщенные растительные масла, такие как соевое масло. Например, в качестве соагента могут выбираться акрилаты, простые аллиловые эфиры, полибутидиены и простые виниловые эфиры. Соагент может содержать реакционноспособную двойную связь между атомами углерода. Реакционноспособная двойная связь между атомами углерода может представлять собой двойную связь между атомами углерода, которая является связью между концевыми атомами углерода. Реакционноспособная двойная связь между атомами углерода может представлять собой двойную связь между атомами углерода в том случае, где к одному из атомов углерода присоединяются два геминальных атома водорода.

Соагент может содержать несколько двойных связей. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в этом случае повышается уровень сшивания. Предпочтительные соагенты должны соответствовать требованиям стандарта NSF 61. В рамках настоящего изобретения может использоваться полимерные соагенты, такие как полибутидиены, или любые полимерные вещества, в скелете которых содержатся ненасыщенный фрагменты, причем они должны, как правило, соответствовать требованиям стандарта NSF 61 в случае их использования для изготовления труб согласно настоящему изобретению.

Например, в качестве соагентов могут использоваться в широком разнообразии акрилаты, которые представляют собой: диакрилат 1,6-гександиола, диакрилат 1,3-бутиленигликоля, диакрилат диэтиленигликоля, триакрилат триметилолпропана, диакрилат неопентилгликоля, диакрилат полиэтиленигликоля-200, диакрилат тетраэтиленигликоля, диакрилат триэтиленигликоля, тетраакрилат пентаэритрита, диакрилат трипропиленгликоля, диакрилат этоксилированного бисфенола-А, (моно) диметакрилат пропиленгликоля, диакрилат триметилолпропана, тетраакрилат дитриметилолпропана, триакрилат три(гидроксиятил)изоцианурата, гидроксипентаакрилат дипентаэритрита, триакрилат пентаэритрит, этоксилированный триакрилат триметилолпропана, диметакрилат триэтиленигликоля, диметакрилат этиленгликоля, диметакрилат тетраэтиленигликоля, диметакрилат полиэтиленигликоля-200, диметакрилат 1,6-гександиола, диметакрилат неопентилгликоля, диметакрилат полиэтиленигликоля-600, диметакрилат 1,3-бутиленигликоля, диметакрилат этоксилированного бисфенола-А, триметакрилат триметилолпропана, диакрилат 1,4-бутандиола, диметакрилат диэтиленигликоля, тетраметакрилат пентаэритрита, диметакрилат глицерина, диметакрилат триметилолпропана, триметакрилат пентаэритрита, диметакрилат пентаэритрита, диакрилат пентаэритрита, аминопласт(мет)акрилаты, акрилированные масла, такие как льняное масло, соевое масло, касторовое масло и т. д. Другие применимые и пригодные для полимеризации соединения представляют собой метакриламиды, малеимиды, винилацетат, винилкапролактам, тиолы и политиолы. Производные стирола также могут легко применяться в рамках настоящего изобретения.

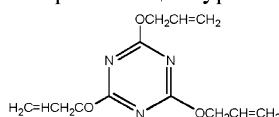
Соагент может представлять собой олигомер или форполимер. Например, соагент может представлять собой олигомер или форполимер, в котором содержатся акрилатные функциональные группы; в данном качестве могут выбираться, например, полиуретанакрилаты, эпоксиакрилаты, кремнийорганические акрилаты и сложнополиэфирные акрилаты. Другие примерные соагенты могут представлять собой (мет)акрилированные эпоксиды, (мет)акрилированные сложные полиэфиры, (мет)акрилированные кремнийорганические соединения, (мет)акрилированные уретаны/полиуретаны, (мет)акрилированный полибутидиен, (мет)акрилированные акриловые олигомеры и полимеры и подобные соединения, а также любые соответствующие сочетания.

Предпочтительное соагент представляет собой олигомер или форполимер, который представляет собой полиуретанакрилат, например, форполимер Krasol NN, который поставляется компанией Cray Valley, Inc. (Экстон, штат Пенсильвания, США).

Например, авторы настоящего изобретения использовали полибутидиен Ricon 152, у которого значение CCL составляло 80%, и который выдерживал испытание согласно стандарту NSF 61, и из него была изготовлена прозрачная бесцветная труба. Аналогичным образом, авторы настоящего изобретения использовали триакрилат триметилолпропана (TMPTA), имеющий приемлемое значение CCL, который выдерживал испытание согласно стандарту NSF 61, и из него была изготовлена прозрачная бесцветная труба.

Дополнительные примеры соагентов для использования согласно настоящему изобретению представляют собой следующие соединения:

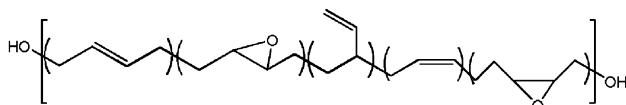
Триаллилцианурат





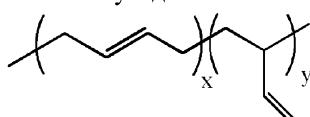
причем n выбирается таким образом, что средняя молекулярная масса составляет от приблизительно 2000 до приблизительно 10000 г/моль, предпочтительно от приблизительно 4000 до приблизительно 7000 г/моль, например, средняя молекулярная масса может составлять 3000 или 5000 г/моль.

Содержащий концевую гидроксильную группу и эпоксидированый полибутадиен (полибутадиен 600E)



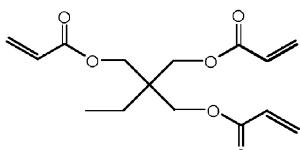
имеет среднюю молекулярную массу, которая составляет приблизительно 2100 г/моль.

Полибутадиен Ricon

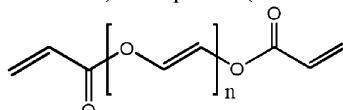


причем x и y выбираются таким образом, что средняя молекулярная масса составляет от приблизительно 1000 до приблизительно 10000 г/моль, предпочтительно от приблизительно 2000 до приблизительно 7000 г/моль. Например, полибутадиен Ricon 142 имеет среднюю молекулярную массу, составляющую 4100 г/моль (CAS # 9003-17-2). Полибутадиен Ricon 152 имеет среднюю молекулярную массу, составляющую 2900 г/моль (CAS # 9003-17-2). Полибутадиен Ricon 156 имеет среднюю молекулярную массу, составляющую 2900 г/моль. Полибутадиен Ricon 157 имеет среднюю молекулярную массу, составляющую 1800 г/моль.

Триакрилат trimetilolpropana (TMPTA)



Полиэтиленгликоль) диакрилат (CAS #: 26570-48-9)



где n выбирается таким образом, что средняя молекулярная масса составляет от приблизительно 575 г/моль.

Полибутадиен диакрилат (CAS #: 9003-17-2) имеет среднюю молекулярную массу, составляющую 2200 г/моль.

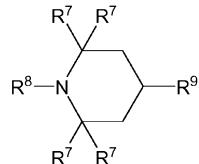
Полиуретановый форполимер Krasol® NN, который поставляется компанией Cray Valley, Inc. (Экстон, штат Пенсильвания, США), например, Krasol® NN 32 (9% NCO, на основе метилендифенилдиизоцианата (MDI), содержание виниловых групп 56%, вязкость 12000 сП при 25°C) и/или Krasol® NN 35.

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут содержать светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов (HALS), например, один или несколько HALS; например, по меньшей мере 1, по меньшей мере 2, по меньшей мере 3, по меньшей мере 4 или по меньшей мере 5 HALS, которые определяются в настоящем документе. HALS представляют собой соединения, в которых аминогруппа является пространственно блокированной соседними функциональными группами. Физические свойства структурных полимеров, таких как PE, могут проявлять тенденцию к ухудшению с течением времени при воздействии излучения с длиной волны в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне. Использование HALS в полимерной смеси препятствует этому ухудшению и способствует сохранению свойств структурного полимера с течением времени. Суммарное количество HALS (например, любого одного или нескольких HALS, которые описываются в настоящем документе) может составлять от 0,05 до 1 мас.%, от 0,05 до 0,5 мас.%, от 0,07 до 0,3 мас.%, от 0,1 до 0,25 мас.% или от 0,1 до 0,2 мас.%; или приблизительно 0,1 мас.%, или приблизительно 0,15 мас.%.

Примерные HALS описываются в международной патентной заявке WO 2010/138816 A1, которая во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. Например, в параграфе [0050] на страницах 15-17 международная патентная заявка WO 2010/138816 A1 описывает HALS, которые могут использоваться в трубах согласно настоящему изобретению.

HALS может содержать пиперидиновую группу. Согласно некоторым таким вариантам осуществля-

ления, HALS может представлять собой соединение следующей формулы:



Каждая из групп R^7 и R^8 может представлять собой атом водорода или насыщенный или ненасыщенный алифатический фрагмент C_1-C_{30} . В качестве R^9 может присутствовать насыщенный или ненасыщенный неразветвленный, разветвленный или циклический алифатический фрагмент C_2-C_{30} , такой как углеводородная (состоящая только из атомов углерода и водорода), сложноэфирная, простоэфирная или другая подходящая функциональная группа.

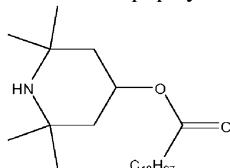
Согласно некоторым вариантам осуществления, по меньшей мере, одна из групп R^7 в каждом из положений 2 и 6 представляет собой насыщенный или ненасыщенный неразветвленный, разветвленный или циклический алифатический фрагмент C_1-C_{30} , в то время как, согласно другим вариантам осуществления, обе группы R^7 в каждом из положений 2 и 6 представляют собой насыщенный или ненасыщенный неразветвленный, разветвленный или циклический алифатический фрагмент C_1-C_{30} . В качестве одного примера, одна или обе из групп R^7 в каждом из положений 2 и 6 пиперидинового кольца представляют собой алкильные группы (например, метильные или этильные группы), и в качестве R^8 присутствует собой атом водорода, метильная или этильная группа.

В качестве R^9 может присутствовать имеющая длинную цепь (C_6 или более, C_8 или более, C_{12} или более, или C_{16} или более) неразветвленная или разветвленная алифатическая функциональная группа, причем, по меньшей мере, с частью этой группы является совместимым неполярный полиолефиновый структурный полимер, такой как PE. R^9 может включать алициклическую структуру, такую как второе пиперидиновое кольцо. В том случае, где R^9 включает пиперидиновое кольцо, часть R^9 может выступать в качестве мостика между двумя пиперидиновыми кольцами. Согласно некоторым таким вариантам осуществления, мостик между двумя пиперидиновыми кольцами может представлять собой насыщенный алифатический фрагмент или ненасыщенный алифатический фрагмент (например, в нем может содержаться двойная связь между атомами углерода, например, метиленовая связь). Кроме того, R^9 может также присутствовать и в других положениях пиперидинового кольца, например, в любом одном, в любых двух или во всех трех из положений 3, 4 и 5 пиперидинового кольца.

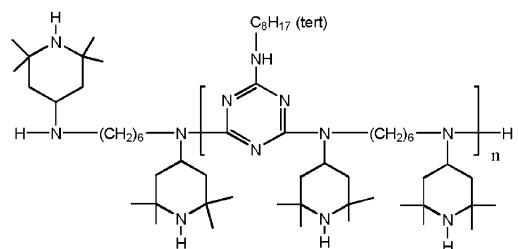
R^9 может представлять собой сложный эфир формулы $-R^{10}C(O)OR^{11}$ или $-R^{11}C(O)OR^{10}$. В качестве R^{10} может присутствовать пиперидиновое кольцо (в том случае, где сложноэфирный фрагмент непосредственно присоединяется к пиперидиновому кольцу) или дополнительная функциональная группа (например, насыщенная или ненасыщенная алифатическая функциональная группа C_1-C_{30}), которая выступает в качестве мостиковой группы, соединяющей сложноэфирный фрагмент и пиперидиновое кольцо. В качестве R^{11} может присутствовать насыщенный или ненасыщенный углеродсодержащий фрагмент C_2-C_{30} , например, алифатическая функциональная группа (например, неразветвленная, разветвленная или циклическая алифатическая группа). R^{11} совместно с атомом углерода сложноэфирного фрагмента могут образовывать насыщенный или ненасыщенный сложный эфир C_2-C_{30} .

Дополнительные примеры HALS, которые могут использоваться согласно настоящему изобретению, представляют собой следующие соединения:

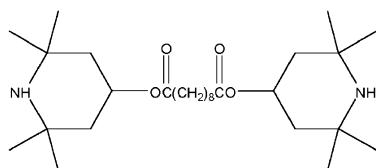
Cyasorb 3853, который может быть представлен формулой:



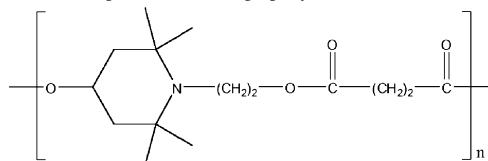
и у которого молекулярная масса составляет 379 г/моль. Chimassorb 944LD, который может быть представлен формулой:



и у которого молекулярная масса составляет от 3100 до 3100 г/моль.
Tinuvin 770, который может быть представлен формулой:

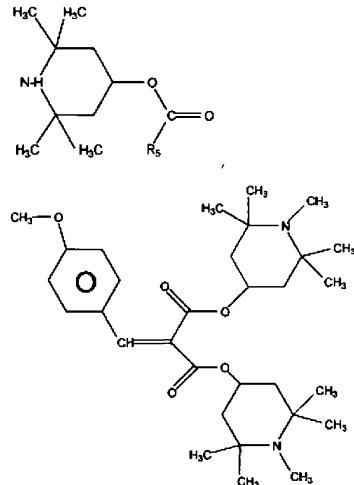


и у которого молекулярная масса составляет 481 г/моль.
Tinuvin 622, который может быть представлен формулой:



и у которого молекулярная масса составляет 3100 до 4000 г/моль.

В одном варианте осуществления светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов выбран из или содержит:



где R^5 представляет собой C_{2-24} -алкильную группу.

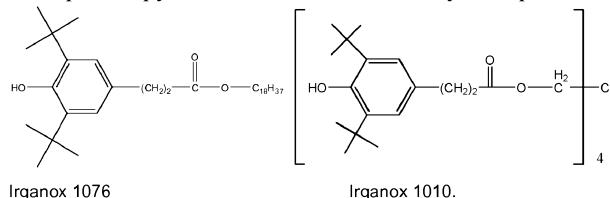
Не ограничиваясь какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения считают, что структура HALS согласно настоящему изобретению способствует уменьшению выщелачивания из полимерной матрицы. Например, авторы считают, что имеющие относительно длинные цепи жирнокислотные части, которые не выступают в качестве мостиковых групп в HALS Cyasorb 3853, представляют собой части соединения, с которыми является совместимым полиолефиновый структурный полимер (например, полиэтилен). Эта совместимость обеспечивает способность смешивания и однородность полимерной смеси на таком уровне, что увеличивается прочность на разрыв готовой трубы, и предотвращается и/или уменьшается выщелачивание Cyasorb 3853 в любой воде, которая находится внутри трубы.

Полимерные трубы согласно настоящему изобретению могут содержать антиоксидант, например, один или несколько фенольных антиоксидантов; например, по меньшей мере 1, по меньшей мере 2, по меньшей мере 3, по меньшей мере 4 или по меньшей мере 5 антиоксидантов, которые определяются в настоящем документе. Антиоксиданты могут использоваться, чтобы защищать полимерную смесь в течение процесса изготовления, например, когда на полимерную смесь воздействуют повышенные температуры и давления в процессе экструзии. В частности, механические свойства некоторых структурных полимеров, таких как PE, проявляют тенденцию к ухудшению вследствие окислительного разложения под воздействием нагревания и давления. Например, в некоторых случаях это ухудшение проявляется как образование цепей меньшей длины, эффективное уменьшение средней молекулярной массы структурного полимера и изменение характеристик структурного полимера. Антиоксиданты своим действием предотвращают или ограничивают такое ухудшение.

Антиоксиданты могут также способствовать сохранению свойств трубы с течением времени, в частности, когда на трубу воздействуют хлор или другие окислители. В качестве одного примера, текучая среда (например, питьевая вода), которая присутствует в трубе, может содержать окислители, такие как хлор, которые с течением времени могут проявлять тенденцию к окислению и разложению структурного полимера, такого как PE. Такое окисление может вызывать ухудшение свойств структурного полимера и готовой трубы. В качестве некоторых примеров, антиоксиданты своим действием сохраняют свойства структурного полимера в присутствии окислительной среды. Суммарное содержание антиоксидантов (например, любого одного или нескольких антиоксидантов, которые описываются в настоящем документе) может составлять от 0,1 до 1 мас.%, от 0,25 до 0,75 мас.%, от 0,2 до 0,6 мас.%, от 0,3 до 0,57 мас.%

или приблизительно 0,5 мас.%.

Подходящие антиоксиданты представляют собой фенольные антиоксиданты. Примеры таких антиоксидантов описываются в международной патентной заявке WO 2010/138816 A1, которая во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. Например, в параграфе [0048] на страницах 12-14 международная патентная заявка WO 2010/138816 A1 описывает антиоксиданты, которые могут использоваться в трубах согласно настоящему изобретению. Примерные антиоксиданты, которые могут использоваться в полимерных трубах согласно настоящему изобретению, представляют собой:



Irganox 1076

Irganox 1010.

Некоторые трубы согласно настоящему изобретению, в которых содержится светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов и/или антиоксидант (АО), могут проявлять устойчивость к окислению при измерении в исследовании устойчивости к окислению (OR), как описывается ниже в подразделе под заголовком "Исследования", в течение более чем 50 лет, более чем 75 лет, более чем 100 лет, более чем 150 лет или более чем 200 лет. Некоторые сочетания АО/HALS могут также обеспечивать период окислительной индукции (OIT), составляющий более чем 60 мин, более чем 75 мин, более чем 90 мин, более чем 100 мин, или более чем 125 мин при соответствующем исследовании.

Трубы согласно настоящему изобретению могут содержать дополнительно добавки, например, трубы могут содержать одну или несколько технологических добавок, наполнителей или пигментов. Например, трубы согласно настоящему изобретению могут содержать наполнители, например, наночастицы, нановолокна или другие органические наполнители, неорганические наполнители, волокна или частицы. Например, трубы могут содержать технологические добавки, например, фторполимеры. Например, трубы согласно настоящему изобретению могут содержать технологические добавки, представляющие собой фторполимеры, в качестве которых выбираются полимерные технологические добавки 3M™ Dynamar™, например, полимер 3M™ Dynamar™ FX 9613, который поставляется компанией 3M Center (Сент-Пол, штат Миннесота, США). Когда труба содержит, по меньшей мере, одну технологическую добавку, эта технологическая добавка может присутствовать в содержании, составляющем от 0,01 до 1 мас.%, например, от 0,01 до 0,5 мас.%; например, от 0,02 до 0,4 мас.%, от 0,02 до 0,1 мас.%.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, композиции материалов для труб содержат в сочетаниях, по меньшей мере, один компонент, в качестве которого выбираются химические соединения каждого из следующих шести классов (причем могут присутствовать несколько компонентов от одного или нескольких классов): полиолефин, наиболее предпочтительно полиэтилен; один или несколько фотоинициаторов; один или несколько соагентов (мономеры и/или ненасыщенные олигомеры и/или ненасыщенные полимеры); один или несколько антиоксидантов; а также технологические добавки. В случае труб для питьевой воды требуемые компоненты могут дополнительно содержать светостабилизаторы, такие как один или несколько светостабилизаторов на основе пространственно затрудненных аминов. Все эти компоненты могут быть такими, как описано выше.

Способы получения

Трубы могут изготавливаться в соответствии со способом или процессом согласно настоящему изобретению. Для способа получения труб из сшитого полиэтилена согласно настоящему изобретению требуется наличие, в частности экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, и, по меньшей мере, одного блока ультрафиолетового облучения, в котором осуществляется сшивание. В этом способе может использоваться шестеренчатый насос, который обеспечивает целостность экструдата. Основу данного способа представляет собой фотоиндуцированное сшивание (ультрафиолетовое облучение), которое осуществляется очень быстро и является гибким по отношению к выбору материала. Однако здесь отсутствует преждевременное сшивание в экструдере.

Конкретные детали устройства согласно настоящему изобретению представляют технологическая схема на фиг. 1 и схематические иллюстрации на фиг. 2 и фиг. 3. Устройство согласно настоящему изобретению, как правило, имеет линейную конфигурацию и представляет собой единую производственную линию, например, в целях обеспечения большего удобства. Однако для целей обеспечения максимальной ясности на схематических изображениях устройство распределено между фиг. 2 и фиг. 3. Как представляют фиг. 1-3, устройство, как правило, включает следующие компоненты:

(А) Приготовление смеси: композиция содержит полиолефиновый структурный полимер (например, HDPE), а также один или несколько фотоинициаторов; и необязательно один или несколько антиоксидантов (АО), светостабилизатор, такой как светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов (HALS), один или несколько соагентов, одна или несколько технологических добавок и один или несколько наполнителей. Эти компоненты могут предварительно смешиваться в ротационном смесителе. Компоненты могут представлять компоненты трубы согласно настоящему изобретению, которые

описываются в настоящем документе.

(В) Введение: смешанный материал дозируется в приемное отверстие 2 экструдера.

(С) Экструзия с помощью двух вращающихся в одном направлении шнеков: экструдер 3 с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, используется для плавления, перемешивания и дозирования материала. Благодаря модульной технологической конструкции, включающей шнеки, вращающиеся в одном направлении, воздействие на технологические свойства материала может достигаться посредством изменения конфигурации шнеков. Воздействие на технологические свойства материала может также достигаться раздельно посредством работы при переменной скорости вращения и/или посредством изменения индивидуальных значений температуры барабана. Высокая производственная гибкость и пропускная способность технологической линии представляют собой основные отличительные особенности данной технологии.

(Д) Шестеренчатый насос: из экструдера 3 расплавленный полимер проходит через шестеренчатый насос 4. Шестеренчатый насос 4 направляет точный объем материала в экструзионную головку 5.

(Е) Экструзионная головка: экструзионная головка 5 может иметь спиральностержневую конструкцию и устанавливаться непосредственно после шестеренчатого насоса 4. Именно в этом месте осуществляется формование полимера, который приобретает трубчатый профиль посредством насадки и фильтры, которые прикрепляются на конце. Насадка и фильтра подвергаются механической обработке, в ходе которой они приобретают определенные размеры, которые могут потребоваться.

(F) Камера отверждения с ультрафиолетовыми облучателями: непосредственно после насадки и фильтра экструдированная труба поступает в облучающий блок 6, в котором используется высокоэнергетическое ультрафиолетовое излучение. Этот облучающий блок делает возможным сшивание с высокой скоростью и эффективностью. Облучающий блок 6 может содержать последовательные облучающие модули, которые образуют ряд, в котором каждый последующий облучающий модуль устанавливается рядом с предшествующим модулем, таким образом, что на трубу постоянно и равномерно воздействует ультрафиолетовое излучение с регулируемой интенсивностью. Могут также использоваться и другие конфигурации ультрафиолетовых ламп, что является понятным для специалиста в данной области техники. Облучающий блок 6 может содержать микроволновые ультрафиолетовые лампы, например, высокоеффективные микроволновые лампы.

(G) Калибровочное приспособление: трубы затем поступают в охлаждающий блок 8 через калибровочное приспособление 7, где размеры трубы подвергаются калибровке и фиксации.

(Н) Охлаждающий блок: охлаждение осуществляется посредством охлаждающего блока 8. Охлаждающий блок может содержать ряд распылительных охлаждающих водяных ванн.

(I) Наматывание на катушки: в конце производственной линии, как правило, намоточное устройство 9 принимает и наматывает трубы на катушки.

Основу данного способа представляет собой использование фотосшивющейся композиции для изготовления трубы, в которую добавляется фотоинициатор (PI). Фотоинициатор взаимодействует с ультрафиолетовым излучением и индуцирует сшивание композиции для изготовления трубы, в результате чего образуется сшитый полиэтилен, т. е. PEX. Вместе с другими добавками, которые содержатся в смешанной композиции (в случае их присутствия), присутствующий фотоинициатор обеспечивает сшивание трубы во всем объеме стенки трубы. Трубы согласно настоящему изобретению могут изготавливаться с использованием композиций и компонентов, которые описываются выше в настоящем документе. Трубы согласно настоящему изобретению могут также изготавливаться с использованием композиций, описанных в примерах.

Два шнека, которые используются в экструдере, могут, в принципе, устанавливаться двумя различными способами, т. е. конструкция может предусматривать их вращение в одном направлении или в противоположных направлениях. В случае настоящего изобретения сделанный выбор имеет решающее значение по ряду причин. Как правило, можно было бы предполагать, что вращение шнеков в противоположных направлениях могло бы эффективно перемещать материал по сравнению с единственным шнеком или плунжерным экструдером. Это означает, что можно было бы предполагать увеличение производительности, т. е. пропускной способности технологической линии. Однако авторы настоящего изобретения обнаружили, что экструдер со шнеками, вращающимися в одном направлении, действительно представляет собой превосходное устройство для эффективной разработки материалов, которое позволяет получать цельный материал, а также превосходную пропускную способность технологической линии. Авторы настоящего изобретения обнаружили, что в случае вращения шнеков в одном направлении осуществляется превосходное перемещение материала, такого как термопластический полиолефин. Преимущества конфигурации, которая используется согласно настоящему изобретению, представляют собой превосходная однородность трубы и эффективная оптимизация допустимых параметров трубы.

Два шнека, которые вращаются в одном направлении, имеют конструкцию, включающую ряд шnekовых элементов вдоль оси шнека, которые могут сочетаться согласно нескольким различным конфигурациям в зависимости от природы поступающих исходных олефинов и добавок. Корпус экструдера, имеющего типичную конструкцию из двух шнеков, вращающихся в одном направлении, составляют цилиндры, который могут рассматриваться как отдельные реакторы, что также обеспечивает гибкость за

счет того, что один или несколько заданных цилиндров предназначаются для эксплуатации в определенных режимах. Например, оказывается возможным осуществление непосредственного введения исходных материалов в определенные технологические зоны, т. е. в определенные цилиндры. Кроме того, оказывается возможным независимое регулирование условий в каждом цилиндре.

Два параллельных шнека, вращающихся в одном направлении, состоят из ряда заданных шnekовых элементов. Они располагаются в модульной гибкой конфигурации, включающей, как правило, 10 рабочих зон (цилиндров). У каждого цилиндра может быть своя собственная конструкция и функция (нагревание, охлаждение и т. д.). Шнеки имеют такую геометрическую форму, что каналы являются открытыми в продольном направлении, т. е. существует возможность потока в аксиальном направлении; движение оказывается возможным в направлениях вверх и вниз по потоку. Шнеки закрываются в поперечном направлении проводящими элементами, т. е. множеством параллельных путей вдоль оси устройства, т. е. сообщение между каналами является невозможным. Однако шнеки могут быть открытыми в поперечном направлении и содержать смесительные элементы, что обеспечивает возможность распределительного перемешивания за счет способности создания давления. Экструдер может предназначаться для эксплуатации в качестве действительного и эффективного смесителя. Два шнека, вращающиеся в одном направлении, представляют собой насосы тянувшего действия с принудительным перемещением у перекрытия.

Тепло, которое вводится в процесс согласно настоящему изобретению, регулируется, в основном, посредством скорости сдвига, т. е. механическую энергию необязательно дополняет тепло, которое поступает из внешних источников (нагревание цилиндра). Волокна, наночастицы и/или другие наполнители могут вводиться непосредственно в экструдер в регулируемом режиме. Волокно, например, может разрушаться под действием высокосдвигового шнека, вращающегося в противоположном направлении, если осуществляется предварительное смешивание. Однако в случае шнеков, вращающихся в одном направлении, волокно может поступать на последней стадии процесса у конца шнека. Это открывает возможность изготовления композитных труб, состоящих из гомогенного композитного материала, в процессе одностадийной работы. Соответственно в способах согласно настоящему изобретению волокна, наночастицы и/или другие наполнители могут вводиться вблизи конца шнека, и в результате этого уменьшается продолжительность времени, в течение которого на эти компоненты воздействуют силы сдвига, по сравнению с другими компонентами.

Жидкости могут вводиться в регулируемом режиме, например, у конца экструдера. Вакуум может применяться в определенной зоне, что делает возможным введение компонентов, которые присутствуют как супензии или другие жидкости. Например, растворитель может удаляться перед выпуском экструдата из двухшнекового экструдера. В процессе экструзии могут также потенциально добавляться последовательно пигменты, стабилизаторы, дополнительные высокоэффективные полимеры и т. д.

Устройство, используемое в способах согласно настоящему изобретению, обладает универсальностью в отношении переработки различных материалов и в отношении размеров изготавливаемых труб, например, потому что конструкция шнека может легко видоизменяться посредством изменения конструкции отдельных элементов шнека и/или посредством перемещения вокруг существующих элементов шнека. В принципе, это означает, что становится возможным использование одного и того же экструдера для труб, имеющих различные размеры, причем, например, одинаковая производительность экструдера, выраженная в килограммах в час (кг/час), используется для труб всех размеров, что является уникальным в промышленных условиях. Например, способ согласно настоящему изобретению может осуществляться при производительности экструдера, составляющей более чем 100 кг/ч, например, более чем 150 кг/ч, более чем 200 кг/ч, более чем 250 кг/ч или более чем 300 кг/ч. Например, способ согласно настоящему изобретению может осуществляться при скорости экструзии, составляющей от 100 до 500 кг/ч, от 150 до 450 кг/ч или от 200 до 400 кг/ч. Размер (диаметр) трубы может составлять от 0,5 дюйма (1,27 см) до 8 дюймов (20,32 см), например, от 0,5 дюйма (1,27 см) до 4 дюймов (10,16 см).

Труба диаметром 0,5 дюйма (1,27 см) может экструдироваться способом согласно настоящему изобретению при производительности, составляющей приблизительно 140 кг/ч, и скорости экструзии, составляющей приблизительно 30 м/мин; в то время как труба диаметром 4 дюйма (10,16 см) может экструдироваться при скорости, составляющей приблизительно 2 м/мин.

В способе согласно настоящему изобретению экструзия может осуществляться при температуре, составляющей приблизительно 200°C. Таким образом, оказывается предпочтительным, что добавки, используемые в способах согласно настоящему изобретению, например, один или несколько фотоинициаторов; и/или одно или несколько соагентов; и/или один или несколько антиоксидантов; и/или один или несколько светостабилизаторов на основе пространственно затрудненных аминов; и/или один или несколько наполнителей; и/или технологические добавки, не выделяют летучие вещества при 200°C.

Термин "ультрафиолетовое отверждение" обычно используется, когда фотоинициатор и соответствующая отверждаемая ультрафиолетовым излучением лака на основе мономеров/олигомеров в сочетании подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения, и образуются имеющие высокие эксплуатационные характеристики тонкие покрытия для разнообразных приложений, имеющих промышленное значение и хорошо известных. В способах согласно настоящему изобретению могут использоваться высокоэффективные микроволновые ультрафиолетовые лампы (например, микроволновые ультрафиолето-

вые лампы, которые поставляет, например, компания Fusion UV Systems). В способах согласно настоящему изобретению могут использоваться микроволновые ультрафиолетовые лампы, например, высокоеффективные микроволновые ультрафиолетовые лампы, чтобы производить ультрафиолетовое излучение, которое в сочетании с фотоинициатором и необязательным соагентом ускоряет сшивание, например, полиэтилена в целях изготовления труб и шлангов из PEX.

Исследования

Трубы согласно настоящему изобретению могут исследоваться в отношении ряда параметров с использованием стандартных исследований, которые должны быть известными специалисту в данной области техники. Ниже описывается ряд подходящих исследований, а другие подходящие исследования были описаны выше в разделе под заголовком "Стандарты и сертификации для труб". Представляющие интерес параметры включают требования стандарта NSF 61 в отношении остаточных примесей в питьевой воде, перемещающейся по трубам, и требования стандарта ASTM F2023 в отношении устойчивости к хлору. Оба эти стандарта (NSF 61 и ASTM F2023) во всей своей полноте включаются в настоящий документ посредством ссылки.

(А) Исследования функциональности стабилизаторов.

Исследуемая функциональность стабилизаторов является мерой устойчивости к окислительному разложению и представляет собой показатель долгосрочных эксплуатационных характеристик труб (например, труб из сшитого полиэтилена) по отношению к окислительному разложению, например, под действием хлора в питьевой воде.

Один способ исследования устойчивости трубы в присутствии окислителя представляет собой измерение периода окислительной индукции (OIT). В данном исследовании образец материала трубы помещается в дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) и выдерживается при постоянной температуре 200°C в обогащенной кислородом атмосфере. Измеряется продолжительность индукционного периода до разложения полимера. Более продолжительный период до наблюдаемого изменения теплового потока является показателем того, что данный образец проявляет относительно более высокую устойчивость в присутствии окислителя. Способ исследования для измерения OIT определяется стандартом ASTM-D3895, который во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки.

Еще одно исследование, которое осуществляется для образцов трубы в целях оценки устойчивости к окислению, называется термином "исследование устойчивости к окислению" (OR). Данное исследование описывается в стандарте ASTM F 2023, который во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки. В целях данного исследования хлорированная вода помещается в трубу с использованием ряда различных сочетаний повышенного давления и температуры до разрыва трубы. В качестве оценки срока службы трубы используется период времени до ее разрыва для различных сочетаний температуры и давления.

Кроме того, еще одно исследование, описанное в стандарте ASTM F 876, который во всей своей полноте включается в настоящий документ посредством ссылки, представляет собой "исследование стабилизатора при окружном растягивающем напряжении". Данное исследование используется, чтобы продемонстрировать способность материала трубы выдерживать в течение продолжительного времени условия повышенной температуры, описывается в пункте 7.10 стандарта ASTM F 876. Данный способ обеспечивает, что функциональность стабилизатора определенной композиции PEX проверяется посредством гидростатического испытания трубы, изготовленной из данной композиции. Осуществляется непрерывное исследование шести образцов трубы в течение 3000 часов при окружном растягивающем напряжении 0,70 МПа и температуре 120°C или в течение 8000 часов при окружном растягивающем напряжении 0,70 МПа и температуре 110°C. Данное исследование используется, чтобы продемонстрировать способность определенной композиции выдерживать долгосрочное воздействие высокой температуры, и описывается в этом стандарте.

При исследовании в соответствии со стандартом ASTM F 876, описывающим исследование стабилизатора при окружном растягивающем напряжении, полиэтиленовые трубы согласно настоящему изобретению превышали уровень данного стандарта и продемонстрировали эффективную стабилизацию в течение более 12500 ч. Исследуемые трубы были изготовлены способом с использованием двух шнеков, врачающихся в одном направлении, согласно настоящему изобретению. Исследуемые трубы содержали полиэтилен в качестве структурного полимера, 0,75 мас.% фотоинициатора, 0,5 мас.% фенольного антиоксиданта, 0,15 мас.% HALS и 1 мас.% полибутиадиена в качестве соагента. Они показали лучшие результаты, чем полученные ранее результаты для других труб, изготовленных с использованием различных способов и композиций предшествующего уровня техники. Например, при исследовании в соответствии со стандартом ASTM F 876, описывающим исследование стабилизатора при окружном растягивающем напряжении, полиэтиленовые трубы, изготовленные с использованием плунжерной экструзии, продемонстрировали эффективную стабилизацию в течение от 3000 до 3500 ч или в течение более чем 5000 ч.

Не ограничиваясь какой-либо теорией, авторы настоящего изобретения считают, что улучшение этой основной эксплуатационной характеристики может быть обеспечено вследствие повышенной однородности и улучшенного распределения исходных материалов в стенке трубы. Данный эффект обуславливает в сочетании процесс экструзии с использованием двух шнеков, врачающихся в одном направле-

нии, и фотоиндуцированное спшивание, в результате которого получается труба из спитого полиолефина. Авторы настоящего изобретения считают, что в данном сочетании эти факторы проявляют синергетический эффект.

(В) Исследование остаточного содержания примесей Трубы согласно настоящему изобретению при исследовании в соответствии с процедурами, которые определяет стандарт NSF 61, могут проявлять остаточное содержание примесей на уровнях, которые не превышают уровни, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1. Максимальные допустимые уровни остаточного содержания примесей из труб для питьевой воды

Химическое наименование	Номер CAS	Полная допустимая концентрация (максимальный уровень для питьевой воды) по стандарту NSF	Максимальное содержание примесей по стандарту EPA	Допустимая концентрация одного продукта (максимальный допустимый уровень) по стандарту NSF	Предел краткосрочного воздействия по стандарту NSF
Бензол	71-43-2	5 частей на миллиард	5 частей на миллиард	0,5 частей на миллиард	Не определено
Бензофенон	119-61-9	300 частей на миллиард		30 частей на миллиард	2000 частей на миллиард
Бензидрол	91-01-0	50 частей на миллиард		50 частей на миллиард	50 частей на миллиард
п-Гидроксибензофенон	1137-42-4	10 частей на миллиард		10 частей на миллиард	10 частей на миллиард
п-Гидроксибензидрол	833-39-6	10 частей на миллиард		10 частей на миллиард	10 частей на миллиард
п-Формилбензофенон	20912-50-9	10 частей на миллиард		10 частей на миллиард	10 частей на миллиард

Труба согласно настоящему изобретению при исследовании в соответствии со стандартом NSF 61 может содержать бензол на уровне, составляющем менее чем или равном 5 частям на миллиард, бензофенон на уровне, составляющем менее чем или равном 30 частям на миллиард, бензидрол на уровне, составляющем менее чем или равном 50 частям на миллиард, п-гидроксибензофенон на уровне, составляющем менее чем или равном 10 частям на миллиард, п-гидроксибензидрол на уровне, составляющем менее чем или равном 10 частям на миллиард, и п-формилбензофенон на уровне, составляющем менее чем или равном 10 частям на миллиард. Например, труба согласно настоящему изобретению при исследовании в соответствии со стандартом NSF 61 может содержать каждое из веществ, включая бензофенон, бензидрол, п-гидроксибензофенон, п-гидроксибензидрол и п-формилбензофенон, на уровне, составляющем менее чем или равном 10 частям на миллиард; например, содержание каждого из этих соединений может составлять менее чем 5 частей на миллиард. Например, труба согласно настоящему изобретению при исследовании в соответствии со стандартом NSF 61 может содержать каждое из веществ, включая бензофенон и п-гидроксибензофенон, на уровне, составляющем менее чем 8 частей на миллиард, например, менее чем 5 частей на миллиард.

(С) Исследование однородности трубы.

Однородность трубы может исследоваться посредством анализа поперечных срезов трубы методом инфракрасной микроспектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) в целях определения распределения добавок в полимерном материале, образующем стенку трубы. Образцы изготавливают, получая тонкие (толщина составляет приблизительно 25 мкм) поперечные срезы стенки полимерной трубы с помощью бритвы. Эти поперечные срезы затем переносят на пластинку из соли (KBr) и анализируют, используя подходящий микроскоп FTIR, например, микроскоп Nicolet iN10 FTIR, в котором имеются картографический предметный столик и встроенная видеокамера для обнаружения и определения анализируемых областей. Карты областей определяют для всех образцов, включая как внутренние, так и наружные стеки. Данные собирают и обрабатывают, чтобы получить карту области, которая иллюстрирует распределение исследуемых добавок в стенке трубы.

Данное исследование осуществляли в отношении трубы из спитого полиэтилена, изготовленной с использованием экструдер с двумя шnekами, врачающимися в одном направлении, согласно способам, которые описываются выше, и соответствующей трубы PEX-а, экструдированной с помощью плунжерного экструдера. Результаты исследования однородности трубы показали, что антиоксидант Irganox 1076

и светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов Cyasorb 3853 распределяются более однородно в трубе из сшитого полиэтилена, изготовленной с помощью экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении.

(D) Исследование сшивания.

Степень сшивания может измеряться в соответствии с методикой исследования, которую определяет пункт 7.9 стандарта ASTM F 876. При исследовании таким способом труба согласно настоящему изобретению может иметь степень сшивания, составляющую приблизительно 60% до приблизительно 90%, например, от приблизительно 65% до приблизительно 89%. Например, измеренная степень сшивания может составлять от приблизительно 70% до приблизительно 80%, например, от приблизительно 70% до приблизительно 75%. Степень сшивания может составлять приблизительно 73%, например, 73+1% или 73+0,5%.

(E) Исследование компонентов.

Компоненты, которые присутствуют в полимерной трубе, можно анализировать, осуществляя исследование, которое составляют отбор образца трубы, экстракция образца трубы органическим растворителем в регулируемых условиях и анализ для определения соединений, экстрагированных растворителем, с использованием соответствующего аналитического метода, такого как ГХ/МС.

Подходящая методика для экстракции органических веществ описывается следующим образом. Образец трубы массой 1 г помещается в 2 мл ксиола и выдерживается при температуре 70°C в течение 24 часов. После этого оставшийся твердый образец трубы отделяется (например, посредством фильтрации), и получается экстракт, содержащий ксиол и компоненты, экстрагированные из образца трубы. Если используются различные количества образцов трубы, количество ксиола может изменяться в зависимости от величины образца трубы.

Экстракт можно затем анализировать методом ГХ/МС для определения экстрагированных из трубы компонентов с использованием стандартных процедур. Подходящую стандартную процедуру анализа методом ГХ/МС определяет международный стандарт/американский национальный стандарт для примесей в питьевой воде NSF 61-2011 от 10 июня 2011 г. ("NSF 61") в пункте B.7.4.2 "Анализ методом газовой хроматографии/масс-спектроскопии (ГХ/МС)", причем подробное описание содержат подпункты B.7.4.2.1-В.7.4.2.4 на страницах B14-B16, содержание которых включается в настоящий документ посредством ссылки.

Примеры

Материалы и свойства

Таблица 2. Основные характеристики полиэтиленовых полимеров, используемых в примерах

Поставщик	Плотность (г/см ³)	Индекс текучести расплава (г/10 мин)	Температура плавления (°C)	Температура плавления (°C)
Basell Q 456	0,954	2,20	126,85	70,73
Basell Q 456B	0,954	3,00	127,01	69,52
Basell New Resin	0,952	6,50	124,00	66,32
Basell Q 471 (Германия)	0,952	10,00	124,56	63,35
Basell Q 471 (Айова)	0,953	9,96	124,08	66,24
Borealis HE 1878	0,955	3,70	129,34	74,30
Borealis HE 1878 E	0,949	10,00	125,14	62,13
Borealis HE 2550	0,956	6,50	129,35	75,13
PE-RT Basell	0,947	12,40	123,53	66,12

Таблица 3. Молекулярные массы полиэтиленовых полимеров и их распределения

Поставщик	Mw	Mn	Молекулярно-массовое распределение
Basell Q 456	258245	33278	7,76
Basell Q 456B	244299	56576	4,32
Basell New Resin	146730	16434	8,92
Basell Q 471 (Германия)	165033	22434	7,37
Basell Q 471 (Айова)	170760	26288	6,826
Borealis HE 1878	228760	24945	9,171
Borealis HE 1878 E	186580	34309	5,439
Borealis HE 2550	207212	37133	5,587
PE-RT Basell	180752	23164	7,804

Табл. 2 представляет полиэтиленовые полимеры, используемые в примерах, а также представляет некоторые свойства этих полимеров, в том числе плотность, индекс текучести расплава, температуру плавления и степень кристалличности. Табл. 3 представляет молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение этих полиэтиленовых полимеров. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение были определены с использованием гельпроникающей хроматографии.

Пример 1. Непосредственное введение.

Данный эксперимент осуществляли для проверки идеи непосредственного введения добавок в экструдер. Для этой цели использовали двухшнековый экструдер с диаметром шнеков 27 мм, шестеренчатый насос модели Witte и паукообразную экструзионную головку и изготавливали трубу диаметром 0,5 дюйма (1,27 см). Затем осуществляли сшивание материала трубы под действием ультрафиолетового излучения. Основной полимер HDPE вместе с технологической добавкой вводили в экструдер через точку впуска приемного отверстия экструдера. Что касается всех остальных добавок, смесь, содержащую 4 компонента (фотоинициатор, соагент, антиоксидант, светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов), предварительно перемешивали, получая однородную жидкость, которую непосредственно вводили в экструдер через приемное отверстие в одном из расположенных выше по потоку цилиндров. Непосредственное введение в экструдер позволяет не осуществлять это предварительное перемешивание этих компонентов с полимером HDPE и технологической добавкой. Перемешивание этих четырех компонентов с полимером HDPE и технологической добавкой осуществлялось исключительно с помощью смесительных элементов внутри двухшнекового экструдера.

Сначала осуществляли сравнительное исследование, которое включало предварительное перемешивание всех компонентов и введение этой смеси через приемное отверстие экструдера. Композиция для изготовления трубы имела следующий состав:

Исходный материал	мас.%
Полиэтиленовый полимер: Basell Q471	97,96
Фотоинициатор: бензофенон	0,75
Соагент: TAC	0,75
Антиоксидант: Irganox 1010	0,4
Светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов: Chimassorb 944 LD	0,1
Технологическая добавка: FX 9613	0,05

Когда проводилось экспериментальное исследование непосредственного введения, определялась скорость введения 2 мас.% жидких добавок, чтобы могло получаться такое же соотношение добавок, как в сравнительном исследовании. Скорость введения HDPE и технологической добавки также изменялась с учетом этого введения 2% добавок таким образом, что могло обеспечиваться точное сравнение между двумя способами изготовления труб. Кроме введения материала, все остальные технологические условия оставались одинаковыми для обоих исследований. Экспериментальное исследование осуществляли в течение одного часа, отбирая образцы в течение всего данного интервала.

Уровни сшивания (CCL) для двух исследований представляли собой следующие значения. Средний CCL, достигнутый в сравнительном исследовании, составлял приблизительно 74%. Средний CCL, достигнутый в результате непосредственного введения, составлял приблизительно 78%. Данный результат является обнадеживающим и, на основании приведенных выше значений CCL, может служить показателем того, что распределение добавок становится более однородным, когда осуществляется непосредственное введение.

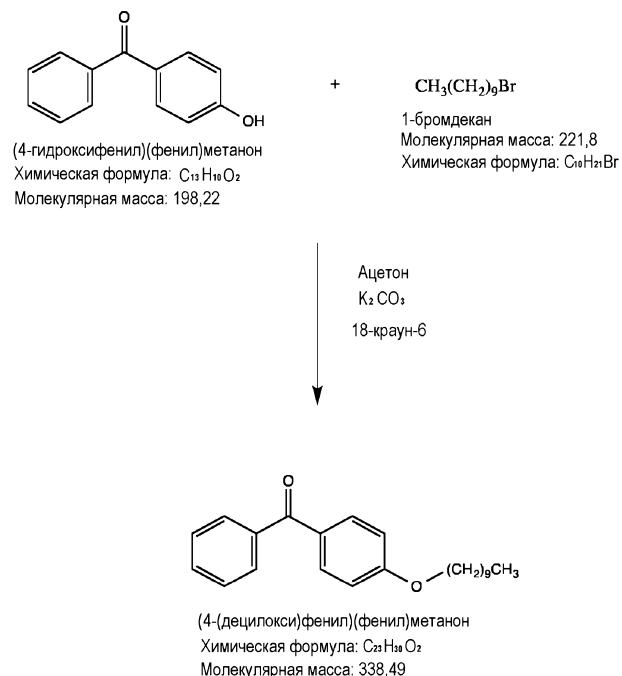
Значения разрыва, термические параметры и OIT при сравнении двух способов введения оказались весьма близкими, хотя значения OIT фактически оказывались выше для экспериментальных образцов по

сравнению с контрольными образцами. Это также свидетельствует, что более однородное распределение стабилизатора достигается в том случае, когда осуществляется непосредственное введение.

Пример 2. Синтез производных 4-бензофенона.

Соединение [4-(децилокси)фенил](фенил)метанон синтезировали согласно реакционной схеме 1.

Реакционная схема 1



Условия реакций, которые были осуществлены, чтобы синтезировать [4-(децилокси)фенил](фенил)метанон, включали следующие стадии:

1. 4-Гидроксибензофенон (125 г) и ацетон (500 мл) помещали в трехгорлую круглодонную колбу объемом 1000.

2. Карбонат калия (50 г), а затем 1-бромдекан (175 мл) добавляли при комнатной температуре в процессе перемешивания.

3. Добавляли катализитическое количество краун-эфира (18-краун-6).

4. После этого реакционную смесь нагревали с обратным холодильником в течение 48 ч до тех пор, пока не прореагировало по меньшей мере 90% (предпочтительно 100%) 4-гидроксибензофенона, присутствие которого можно наблюдать, исследуя аликовые методом газовой хроматографии или высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Затем продукт выделяли, осуществляя следующую процедуру.

Используя роторный испаритель или аналогичное устройство, испаряли ацетон, оставляя твердую смесь, содержащую карбонат калия и продукт реакции.

В процессе перемешивания добавляли 500 мл дейонизированной воды в круглодонную колбу, содержащую твердую смесь, чтобы растворить карбонат калия и получить в осадке децилоксибензофенон.

Твердый белый продукт отфильтровывали и промывали водой, а затем метанолом.

Затем продукт перекристаллизовывали, используя приблизительно 700 мл этанола.

Поскольку продукт медленно осаждается при комнатной температуре, осаждение в холодильнике может быть предпочтительным.

Стадии перекристаллизации повторяли до тех пор, пока не была достигнута желательная чистота. Чистота продукта должна составлять более 99,9% и в нем не должен обнаруживаться 4-гидроксибензофенон.

Продукт высушивали в вакуумной печи.

Идентичность выделенного продукта затем подтверждали, осуществляя анализ методами ЯМР и ГХ/МС, причем анализ ГХ/МС подтверждал, что выделенный продукт имел частоту, составляющую более чем 99,9%.

Реакция, которая проиллюстрирована на реакционной схеме 1, представляет собой вариант классического синтеза простых эфиров по Уильямсону (Williamson). Реакционная схема 1 может быть легко приспособлена специалистом в данной области техники для синтеза других 4-алкоксибензофенонов и 4,4'-диалкоксибензофенонов. Например, используя другие разнообразные галогеналканы, имеющие, например, алкильные цепи различной длины, можно получать соответствующие 4-алкоксибензофеноны или 4,4'-диалкоксибензофеноны. Кроме того, является очевидным, что заместители в положениях 4 и 4', соответственно, могут иметь цепи различной длины и разнообразные основные молекулярные составы.

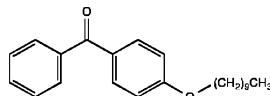
Например, используя различные бромированные реагенты как исходные материалы, можно получать в конечном результате соединения, содержащие различные заместители в положении 4. Например, когда используется бис(4-гидроксифенил)метанон, а не (4-гидроксифенил)(фенил)метанон, в результате получаются 4,4'-диалкоксибензофеноны.

Процедуры, используемые для выделения и очистки конечного соединения, могут различаться в зависимости от конкретных химических структур. В частности, выбор подходящего растворителя или смеси растворителей для перекристаллизации будет зависеть от характеристик растворимости синтезируемого соединения, что является понятным для специалиста в данной области техники.

Пример 3. Исследование 4-замещенных и 4,4'-бисзамещенных бензофенонов.

Композиция 1. Фотоинициатор: 4-декилоксибензофенон (CAS #: 78392-97-9).

Исследуемая композиция: полиэтилен, MFI 6,5; 4-декилоксибензофенон=0,93%; Ricon 152=1,0%; Cyasorb 3853 0,15%; Irganox 1076=0,5%



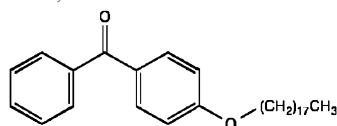
Mw=338,49 г/моль, температура плавления=56°C, уровень сшивания=76%; удовлетворительно

NSF 61	Измеренные значения	Предел краткосрочного воздействия	Полная допустимая концентрация
4-Алкоксибензофенон	Не определено	3	3
4-Алкоксибензогидрол	Не определено	3	3
4-Гидроксибензофенон	7	10	10
4-Гидроксибензогидрол	4	10	10
Бензол	4	5	5

Требования стандарта NSF 61 выполнены.

Композиция 2. Фотоинициатор: 4-октадекилоксибензофенон (CAS #: 121191-25-1).

Исследуемая композиция: полиэтилен, MFI 6,5; 4-октадекилоксибензофенон=1,24%; Ricon 152 = 1,0%; Cyasorb 3853=0,15%; Irganox 1076=0,5%.



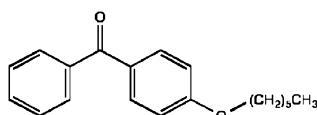
Mw=450,71 г/моль, температура плавления=78°C, уровень сшивания=77%; удовлетворительно.

NSF 61	Измеренные значения	Предел краткосрочного воздействия	Полная допустимая концентрация
4-Алкокси-бензофенон	Не определено	3	3
4-Алкокси-бензогидрол	Не определено	3	3
4-Гидрокси-бензофенон	4	10	10
4-Гидрокси-бензогидрол	4	10	10
Бензол	4	5	5

Требования стандарта NSF 61 выполнены.

Композиция 3. Фотоинициатор: 4-гексилоксибензофенон (CAS #: 33707-56-1).

Исследуемая композиция: полиэтилен, MFI 6,5; 4-октадекилоксибензофенон=1,24%; Ricon 152 = 1,0%; Cyasorb 3853=0,15%; Irganox 1076=0,5%.



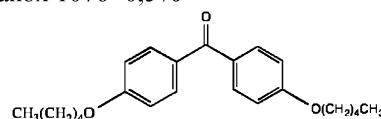
Mw=2 82,38 г/моль, температура плавления=32°C, уровень сшивания=76%.

NSF 61	Измеренные значения	Предел краткосрочного воздействия	Полная допустимая концентрация
4-Аллокси-бензофенон	11	3	3
4-Аллокси-бензгидрол	64	3	3
4-Гидрокси-бензофенон	3	10	10
4-Гидрокси-бензгидрол	4	10	10
Бензол		5	5

Требования STEL и ТАС стандарта NSF 61 не выполнены.

Композиция 4. Фотоинициатор: 4,4'-дипентилоксибензофенон (CAS #: 171900-78-0).

Исследуемая композиция: полиэтилен, MFI 6,5; 4,4'-дипентилоксибензофенон=0,97%; Ricon 152=1,0%; Cyasorb 3853=0,15%; Irganox 1076=0,5%



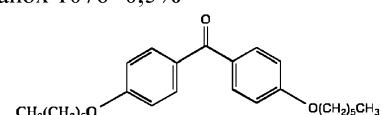
Mw=354,49 г/моль, уровень сшивания=76%; удовлетворительно.

NSF 61	Измеренные значения	Предел краткосрочного воздействия	Полная допустимая концентрация
4, 4'-Диаллокси-бензофенон	Не определено	3	3
4, 4'-Диаллокси-бензгидрол	Не определено	3	3
4-Гидрокси-4'-пентилокси-бензофенон	8	3	3
4-Гидрокси-4'-пентилокси-бензгидрол	Не определено	3	3
Бензол	Не определено	5	5

В синтезе фотоинициатора 4-гидрокси-4'-пентилоксибензофенон рассматривается в качестве примеси, которая может быть удалена перед использованием фотоинициатора в композиции для изготовления трубы.

Композиция 5. Фотоинициатор: 4,4'-дигексилоксибензофенон (CAS #: 1108157-34-1).

Исследуемая композиция: полиэтилен, MFI 6,5; 4,4'-дигексилоксибензофенон=1,0%; Ricon 152=1,0%; Cyasorb 3853=0,15%; Irganox 1076=0,5%



Mw=382,54 г/моль, температура плавления=104°C, уровень сшивания=76%; удовлетворительно.

NSF 61	Измеренные значения	Предел краткосрочного воздействия	Полная допустимая концентрация
4,4'-Диалкокси-бензофенон	Не определено	3	3
4,4'-диалкокси-бензгидрол	Не определено	3	3
4-Гидрокси-4'-гексилокси-бензофенон	20	3	3
4-Гидрокси-4'-гексилокси-бензгидрол	Не определено	3	3
Бензол	Не определено	5	5

В синтезе фотоинициатора 4-гидрокси-4'-гексилоксибензофенон рассматривается в качестве примеси, которая может быть удалена перед использованием фотоинициатора в композиции для изготовления трубы.

Пример 4. Композиции для изготовления трубы.

Композиция 1

Исходный материал/ химическое соединение	CAS#	Mw	мас.%
PE; MFI=6,5; Basell Q471 (Айова)	25213-02-9	Не применяется	97,42
4-Децилоксибензофенон (фотоинициатор)	78392-97-9	338,49	0,93
Соагент=полибутиадиен (Ricon 152)	9003-17-2	приблизительно 2900	1,00
Антиоксидант=Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS=Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Итого			100

CCL: 76%. Особое примечание: прозрачная труба, отсутствует испарение летучих веществ.

4-Гидроксибензгидрол, согласно NSF 61, через 17 суток: 4 части на миллиард.

4-Гидроксибензофенон: 7 частей на миллиард.

Бензол: 4 части на миллиард.

Композиция 2

Исходный материал/ химическое соединение	CAS#	Mw	мас.%
PE; MFI=6,5; Basell Q471 (Айова)	25213-02-9	Не применяется	97,11
4-октадецилоксибензофенон (фотоинициатор)	78392-97-9	450,71	1,24
Соагент=полибутиадиен (Ricon 152)	9003-17-2	приблизительно 2900	1,00
Антиоксидант=Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS=Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Итого			100

CCL: 77%. Особое примечание: прозрачная труба, отсутствует испарение летучих веществ.

4-Гидроксибензгидрол, согласно NSF 61, через 17 суток: 4 части на миллиард.

4-Гидроксибензофенон: 4 части на миллиард.

Бензол: 4 частей на миллиард.

Композиция 3

Исходный материал/ химическое соединение	CAS#	Mw	мас.%
PE; MFI=6,5; Basell Q471 (Айова)	25213-02-9	Не применяется	97,38
4,4'-Дипентилоксибензофенон (фотоинициатор)	171900-78-0	354,49	0,97
Соагент=полибутиадиен (Ricon 152)	9003-17-2	приблизительно 2900	1,00
Антиоксидант=Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS=Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Итого			100

CCL: 76%. Особое примечание: прозрачная труба, отсутствует испарение летучих веществ.

4,4'-Диалкоксибензгидрол, согласно NSF 61, через 17 суток: не определено.

4,4'-Диалкоксибензофенон: не определено.

4-Гидрокси-4'-пентилоксибензофенон: 8.

4-Гидрокси-4'-пентилоксибензгидрол: не определено.

Бензол: не определено.

Композиция 4

Исходный материал/ химическое соединение	CAS#	Mw	мас.%
PE; MFI=6,5; Basell Q471 (Айова)	25213-02-9	Не применяется	97,35
4,4'-Дигексилоксибензо- фенон (фотоинициатор)	1108157-34-1	382,54	1,0
Соагент=полибутиадиен (Ricon 152)	9003-17-2	приблизительно 2900	1,00
Антиоксидант=Irganox 1076	2082-79-3	531	0,50
HALS=Cyasorb 3853	167078-06-0	294-516	0,15
Итого			100

CCL: 76%. Особое примечание: прозрачная труба, отсутствует испарение летучих веществ.

4,4'-Диалкоксибензгидрол, согласно NSF 61, через 17 суток: не определено.

4,4'-Диалкоксибензофенон: не определено.

4-Гидрокси-4'-пентилоксибензофенон: 20.

4-Гидрокси-4'-пентилоксибензгидрол: не определено.

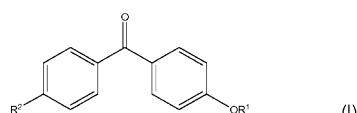
Бензол: не определено.

Пример 5. Пропускная способность технологической линии и производительность экструдера.

Трубы были изготовлены на экструдере с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении путем осуществления способов согласно настоящему изобретению для труб, имеющих различные размеры. Были определены следующие примерные значения пропускной способности технологической линии и производительности экструдера: труба диаметром 0,5 дюйма (1,27 см): 30 м/мин, 142 кг/ч труба диаметром 1 дюйм (2,54 см): 23 м/мин, 348 кг/ч труба диаметром 2 дюйма (5,08 см): 6,5 м/мин, 342 кг/ч труба диаметром 4 дюйма (10,16 см): 2 м/мин, 350 кг/ч. Эти результаты представляют собой более чем десятикратное увеличение пропускной способности технологической линии (м/мин) и производительности (кг/час) по сравнению с типичной производительностью в процессе плунжерной экструзии.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Полимерная труба, сформированная из полиолефинового структурного полимера и фотоинициатора в количестве, составляющем от 0,02 до 3 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует фотоинициатор, причем фотоинициатор представляет собой соединение формулы I



в которой

R^1 выбран из $-C_4-C_{24}$ -алкила, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкинил), $-C_4-C_{24}$ -галоалкила, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкинил), $(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^4$;

R^2 выбран из $-H$ и $-O-R^3$;

R^3 выбран из $-C_4-C_{24}$ -алкила, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкинил), $-C_4-C_{24}$ -галоалкила, $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкенил), $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкинил), $-(CH_2)_n[O(CH_2)_p]_q(CH_2)_rR^5$;

R^4 и R^5 независимо выбраны из $-H$ и $-O-R^6$;

R^6 выбран из $-H$, $-C_1-C_{18}$ -алкила, $-(CH_2)_s(C_2-C_{18-s}$ -алкенил) или $-(CH_2)_s(C_2-C_{18-s}$ -алкинил);

m составляет от 2 до 22;

n составляет от 1 до 12;

p составляет 2, 3, 4, 5 или 6;

q составляет от 2 до 10 и

r составляет 0, 1 или 2;

s составляет от 2 до 16;

причем, когда R^2 представляет собой $-H$, R^1 содержит по меньшей мере 7 атомов углерода.

2. Труба по п.1, в которой полиолефиновый структурный полимер выбран из полиэтилена, полипропилена, полибутилена и их любых сополимеров.

3. Труба по п.1, в которой полиолефиновый структурный полимер выбран из полиэтилена, полипропилена и их смесей.

4. Труба по п.2 или 3, в которой полиэтилен представляет собой полиэтилен высокой плотности (HDPE), у которого индекс текучести расплава (MFI) составляет по меньшей мере 2 г/10 мин.

5. Труба по п.4, в которой полиэтилен имеет MFI, составляющий по меньшей мере 5 г/10 мин.

6. Труба по любому предшествующему пункту, в которой R^1 представляет собой $-C_4-C_{24}$ -алкил или $-C_4-C_{24}$ -галоалкил, причем упомянутый алкил или галоалкил необязательно представляет собой разветвленный и/или циклический алкил.

7. Труба по любому предшествующему пункту, в которой R^1 представляет собой $-C_8-C_{20}$ -алкил, причем упомянутый алкил необязательно представляет собой разветвленный и/или циклический алкил.

8. Труба по любому из пп.1-6, в которой R^1 представляет собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -алкинил), причем упомянутые алкенил или алкинил необязательно представляют собой разветвленный и/или циклический алкенил или алкинил.

9. Труба по любому из пп.1-6, в которой R^1 представляет собой $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкенил) или $-(CH_2)_m(C_2-C_{24-m}$ -галоалкинил), причем упомянутые галоалкенил или галоалкинил необязательно представляют собой разветвленный и/или циклический галоалкенил или галоалкинил.

10. Труба по п.8 или 9, в которой алкенил, алкинил, галоалкенил или галоалкинил содержат от 8 до 10 атомов углерода.

11. Труба по любому из пп.1-6, в которой R^1 представляет собой C_8 , C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{16} или C_{18} -алкил, причем упомянутый алкил необязательно представляет собой неразветвленный алкил.

12. Труба по любому предшествующему пункту, в которой R^2 представляет собой $-H$.

13. Труба по любому из пп.1-11, в которой R^2 представляет собой $-O-R^3$.

14. Труба по любому из пп.1-11 и 13, в которой R^3 определен согласно определению R^1 по любому из пп.6-11.

15. Труба по п.13 или 14, в которой R^1 и R^3 являются одинаковыми.

16. Труба по п.13 или 14, в которой R^1 и R^3 оба представляют собой C_4 , C_5 , C_6 , C_7 или C_8 -алкил.

17. Труба по любому предшествующему пункту, в которой фотоинициатор содержит по меньшей мере два разных соединения формулы 1.

18. Труба по любому предшествующему пункту, в которой фотоинициатор присутствует в количестве, составляющем от 0,3 до 1,5 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует фотоинициатор.

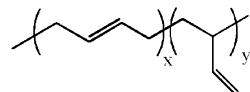
19. Труба по любому предшествующему пункту, причем труба дополнительно содержит соагент в количестве, составляющем от 0,02 до 10 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует соагент, причем соагент содержит по меньшей мере одну реакционноспособную двойную связь между атомами углерода.

20. Труба по п.19, в которой соагент содержит по меньшей мере две реакционноспособные двойные связи между атомами углерода.

21. Труба по п.19 или 20, в которой соагент выбран из или содержит акрилаты, метакрилаты, полибутидиены, простые аллиловые эфиры, простые виниловые эфиры и моно- или полиненасыщенные масла.

22. Труба по любому из пп.19-21, в которой соагент содержит олигомер или форполимер, который представляет собой полиуретанакрилат.

23. Труба по любому из пп.19-22, в которой соагент содержит соединение следующей формулы:



в которой х и у выбраны так, что средняя молекулярная масса составляет от приблизительно 1000 до приблизительно 10000 г/моль, предпочтительно от приблизительно 2000 до приблизительно 7000 г/моль.

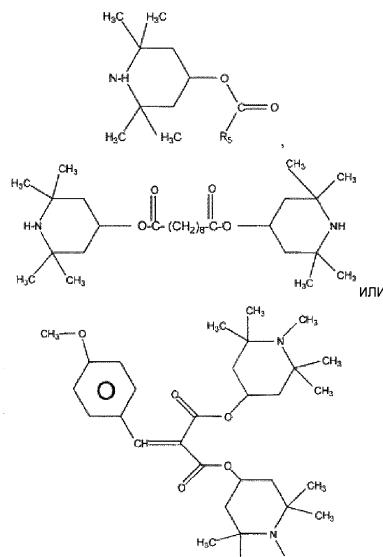
24. Труба по любому из пп.19-21, в которой соагент содержит по меньшей мере одно из триаллилцианурата; полибутидиена, необязательно выбранного из полибутидиена 3000, полибутидиена 5000, содержащего концевую гидроксильную группу полибутидиена, эпоксидированного, содержащего концевую гидроксильную группу полибутидиена, полибутидиендиакрилата; или триакрилат триметилолпропана (TMPTA).

25. Труба по любому из пп.19-21, в которой соагент содержит TMPTA.

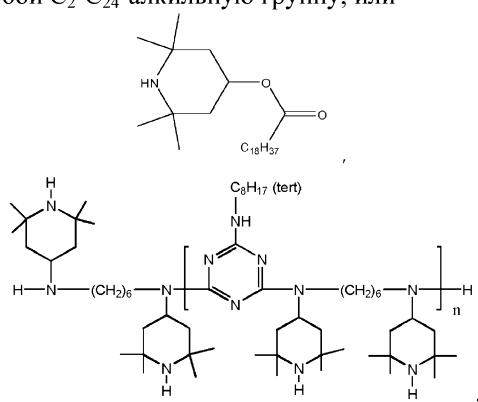
26. Труба по любому из пп.19-25, в которой соагент присутствует в количестве, составляющем от 0,3 до 1,5 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует соагент.

27. Труба по любому предшествующему пункту, дополнительно содержащая светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов в количестве, составляющем от 0,05 до 1 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует светостабилизатор.

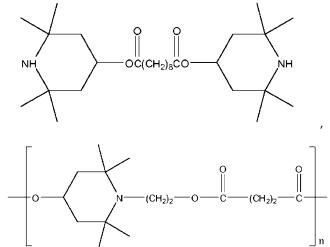
28. Труба по п.27, в которой светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов содержит



причем R⁵ представляет собой C₂-C₂₄-алкильную группу, или

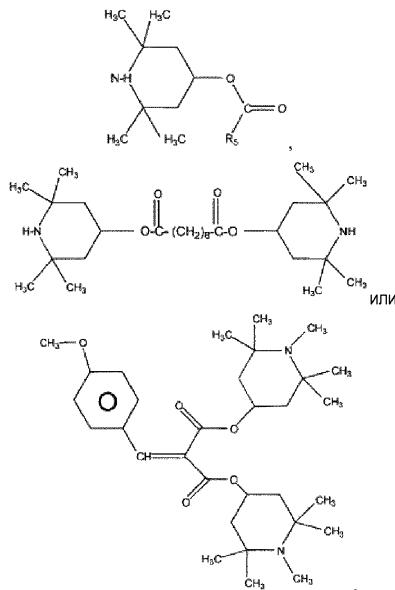


у которого молекулярная масса составляет от 2000 до 3100 г/моль,

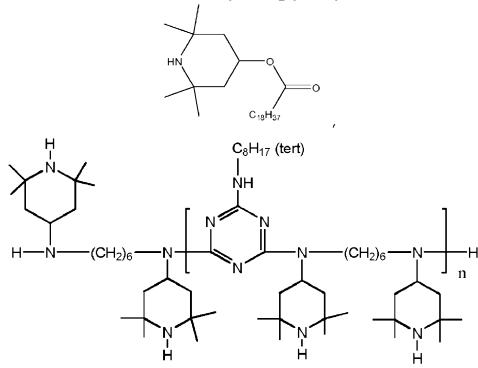


у которого молекулярная масса составляет от 3100 до 4000 г/моль.

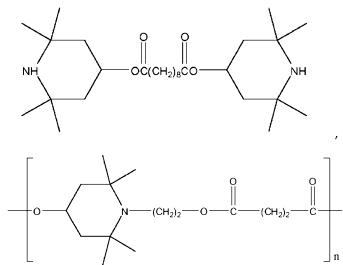
29. Труба по п.27, в которой светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов выбран из



причем R^5 представляет собой C_2-C_{24} -алкильную группу, или



у которого молекулярная масса составляет от 2000 до 3100 г/моль,



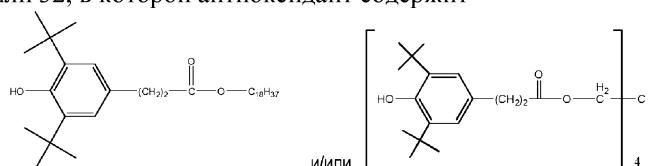
у которого молекулярная масса составляет от 3100 до 4000 г/моль.

30. Труба по любому из пп.27-29, в которой светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов присутствует в количестве, составляющем от 0,05 до 0,3 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует светостабилизатор.

31. Труба по любому предшествующему пункту, дополнительно содержащая антиоксидант в количестве, составляющем от 0,1 до 1 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует антиоксидант.

32. Труба по п.31, в которой антиоксидант представляет собой по меньшей мере один фенольный антиоксидант.

33. Труба по п.31 или 32, в которой антиоксидант содержит



34. Труба по любому из пп.31-33, в которой антиоксидант присутствует в количестве, составляю-

щем от 0,25 до 0,75 мас.% по отношению к суммарной массе слоя трубы, в котором присутствует антиоксидант.

35. Труба по любому предшествующему пункту, причем данная труба представляет собой трубу из сшитого полиолефина, полученную посредством экструзии смеси, содержащей полиолефиновый структурный полимер и фотоинициатор, из экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, для изготовления экструдированной трубы; и сшивания структурного полимера посредством воздействия ультрафиолетового излучения на экструдированную трубу.

36. Труба по п.35, в которой экструзия включает пропускание смеси из экструдера через шестеренчатый насос, а затем через экструзионную головку.

37. Труба по п.35 или 36, в которой степень сшивания находится в интервале от 60 до 90%, в частности в интервале от 65 до 75%.

38. Труба по любому из пп.35-37, в которой степень сшивания составляет от 70 до 75%.

39. Труба по любому предшествующему пункту, в которой при исследовании в соответствии со стандартом NSF 61 остаточные содержания перечисленных ниже соединений находятся на следующих уровнях:

содержание бензола составляет менее чем или равно 5 ч./млрд,

содержание бензофенона составляет менее чем или равно 30 ч./млрд,

содержание бензидрола составляет менее чем или равно 50 ч./млрд,

содержание п-гидроксибензофенона составляет менее чем или равно 10 ч./млрд,

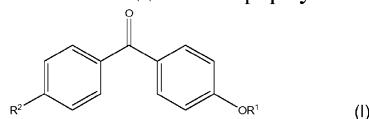
содержание п-гидроксибензидрола составляет менее чем или равно 10 ч./млрд и

содержание п-формилбензофенона составляет менее чем или равно 10 ч./млрд.

40. Способ получения трубы из сшитого полиолефина по любому из пп.1-39, включающий экструзию смеси, содержащей полиолефиновый структурный полимер и фотоинициатор, из экструдера с двумя шнеками, вращающимися в одном направлении, для изготовления экструдированной трубы; и

сшивание полиолефинового структурного полимера посредством воздействия ультрафиолетового излучения на экструдированную трубу, причем экструзионная смесь содержит фотоинициатор в количестве, составляющем от 0,02 до 3 мас.%;

где фотоинициатор представляет собой соединение формулы I



в которой

R¹ выбран из -C₄-C₂₄-алкила, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкила, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁴;

R² выбран из -H и -O-R³,

R³ выбран из -C₄-C₂₄-алкила, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-алкинил), -C₄-C₂₄-галоалкила, -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкенил), -(CH₂)_m(C₂-C_{24-m}-галоалкинил), -(CH₂)_n[O(CH₂)_p]_q(CH₂)_rR⁵;

R⁴ и R⁵ независимо выбраны из -H и -O-R⁶;

R⁶ выбран из -H, -C₁-C₁₈-алкила, -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкенил) или -(CH₂)_s(C₂-C_{18-s}-алкинил);

m составляет от 2 до 22;

n составляет от 1 до 12;

p составляет 2, 3, 4, 5 или 6;

q составляет от 2 до 10;

r составляет 0, 1 или 2;

s составляет от 2 до 16;

причем, когда R² представляет собой -H, R¹ содержит по меньшей мере 7 атомов углерода.

41. Способ по п.40, в котором полиолефиновый структурный полимер представляет собой полимер, определенный в любом из пп.2-5.

42. Способ по любому из пп.40 или 41, в котором фотоинициатор соответствует определению по любому из пп.6-18.

43. Способ по любому из пп.40-42, в котором смесь дополнительно содержит соагент, соответствующий определению по любому из пп.19-26.

44. Способ по любому из пп.40-43, в котором смесь дополнительно содержит светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов в соответствии с определением по любому из пп.27-30.

45. Способ по любому из пп.40-44, в котором смесь дополнительно содержит антиоксидант в соответствии с определением по любому из пп.31-34.

46. Способ по любому из пп.40-45, в котором труба из сшитого полиолефина имеет степень сшивания в интервале от 60 до 90%, в частности в интервале от 65 до 80% или в интервале от 65 до 75%.

47. Способ по любому из пп.40-46, в котором труба из сшитого полиолефина имеет степень сшивания, составляющую от 70 до 75%.

48. Способ по любому из пп.40-47, в котором экструзия включает пропускание смеси из экструдера через шестеренчатый насос, а затем через экструзионную головку.

49. Способ по любому из пп.40-48, в котором после облучения трубы из сшитого полиолефина калибуется посредством калибровочного приспособления.

50. Способ по любому из пп.40-49, в котором полиолефиновый структурный полимер и по меньшей мере один дополнительный компонент раздельно вводятся в экструдер;

причем в качестве дополнительного компонента используют фотоинициатор, соагент, и/или фенольный антиоксидант, и/или светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов; и

причем полиолефиновый структурный полимер и дополнительный компонент смешивают посредством смесительного элемента двухшнекового экструдера.

51. Способ по п.50, в котором в качестве дополнительного используют два или более компонентов.

52. Способ по п.50 или 51, в котором дополнительный компонент содержит фотоинициатор, соагент и фенольный антиоксидант.

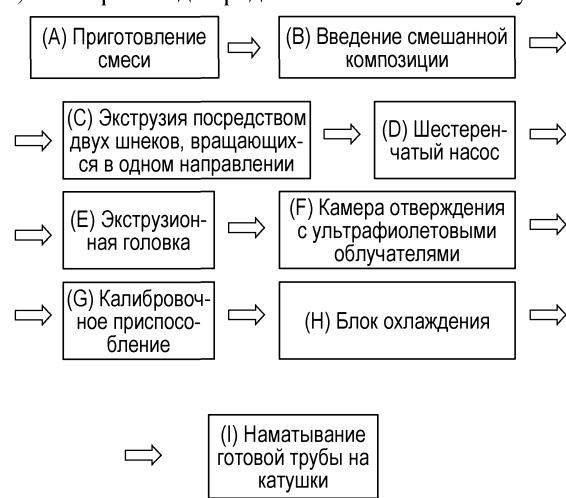
53. Способ по любому из пп.50-52, в котором дополнительный компонент содержит фотоинициатор, соагент, фенольный антиоксидант и светостабилизатор на основе пространственно затрудненных аминов.

54. Способ по любому из пп.40-53, в котором экструзию осуществляют при производительности экструдера, составляющей более чем 100 кг/ч, необязательно более чем 200 кг/ч.

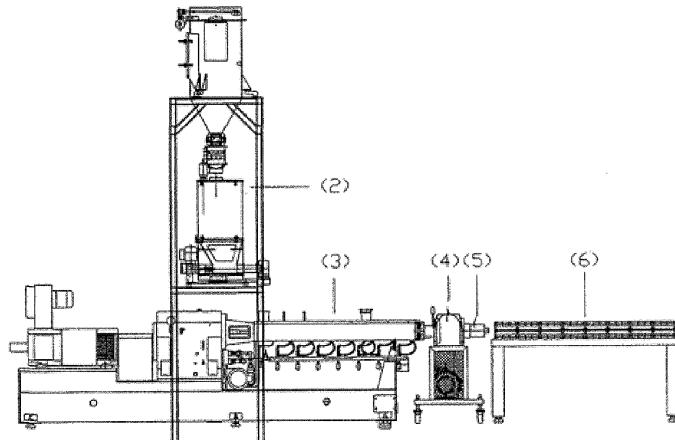
55. Применение фотоинициатора, определенного в любом из пп.1 и 6-18, для получения трубы из сшитого полиолефина.

56. Применение полиолефиновой трубы по любому из пп.1-39 для перемещения воды.

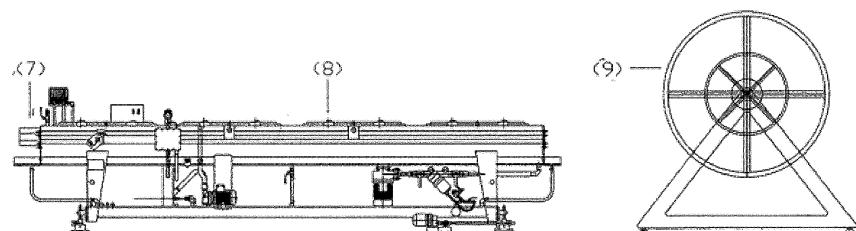
57. Применение по п.56, в котором вода представляет собой питьевую воду.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

