



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 041 918 A1** 2010.03.11

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 041 918.4**

(22) Anmeldetag: **09.09.2008**

(43) Offenlegungstag: **11.03.2010**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 77/08** (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Degussa GmbH, 45128 Essen, DE

(72) Erfinder:

Weißbach, Kerstin, Dr., 79713 Bad Säckingen, DE; Ioannidis, Aristidis, 79618 Rheinfelden, DE; Bielawski, Bastian, 79618 Rheinfelden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Silanolkondensationskatalysatoren zur Vernetzung von gefüllten und ungefüllten Polymer-Compounds**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung einer organofunktionellen Silan-Verbindung, insbesondere einer einfach ungesättigten Silan-Verbindung, und einer organischen Säure oder diese freisetzen- de Vorläuferverbindung sowie Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, wie Granulaten und/oder Fertigprodukten, aus thermoplastischen Basispolymeren und/oder Monomeren und/oder Prepolymeren der thermoplastischen Basispolymere unter Verwendung der Zusammensetzung, der organischen Säure oder der diese Säure freisetzen- de Vorläuferverbindung. Ferner betrifft die Erfindung die hergestellten Polymere, gefüllten Kunststoffe beispielsweise als Granulat, Fertigprodukt, Formkörper und/oder Artikel, wie Rohre oder Kabel. Zudem wird ein Kit, enthaltend die Zusammenfassung, offenbart.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung einer organofunktionellen Silan-Verbindung, insbesondere einer einfach ungesättigten Silan-Verbindung, und einer organischen Säure oder einer eine Säure freisetzen- den Vorläuferverbindung, insbesondere eine olefinische Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, sowie Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, wie Granulaten und/oder Fertigprodukten, aus thermoplastischen Basispolymeren und/oder Monomeren und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere unter Verwendung der Zusammensetzung, der organischen Säure oder der diese Säure freisetzen- den Vorläuferverbindung. Ferner betrifft die Erfindung die hergestellten Polymere, gefüllten Kunststoffe, beispielsweise als Granulat, Fertigprodukt, Formkörper und/oder Artikel, wie Rohre oder Kabel. Zudem wird ein Kit enthaltend die Zusammenfassung offenbart.

[0002] Zur Herstellung von gefüllten und ungefüllten Polymercompounds, insbesondere von Polyethylen (PE) und dessen Co-Polymeren, ist es bekannt zur Vernetzung von silangepropften oder silan-co-polymerisierten Polyethylenen als Silanolkondensationskatalysatoren Organozinn-Verbindungen oder aromatische Sulphonsäuren (Borealis Ambicat[®]) einzusetzen. Nachteilig bei den Organozinn-Verbindungen ist deren signifikante Toxizität, während die Sulphonsäuren sich durch ihren stechenden Geruch bemerkbar machen, der sich durch alle Prozessstufen bis in das Endprodukt fortsetzt. Durch reaktionsbedingte Nebenprodukte sind die mit Sulphonsäuren vernetzten Polymercompounds in der Regel nicht geeignet im Lebensmittelbereich oder im Bereich der Trinkwasserversorgung eingesetzt zu werden, beispielsweise zur Herstellung von Trinkwasserrohren. Übliche Zinn Silanolkondensationskatalysatoren sind Dibutylzinn-dilaurat (dibutyltindilaurate, DBTDL) und Dioctylzinn-dilaurat (diocetylindilaurate, DOTL), die über ihre Koordinationssphäre als Katalysator wirken.

[0003] Es ist bekannt zur Herstellung von feuchtigkeitsvernetzba- ren Polymeren Silane in Gegenwart von Radikalbildnern auf Polymerketten aufzupropfen und nach der Formgebung die Feuchtigkeitsvernetzung in Gegenwart der genannten Silanhydrolysekatalysatoren und/oder Silanolkondensationskatalysatoren durchzuführen. Die Feuchtigkeitsvernetzung von Polymeren mit hydrolysierbaren ungesättigten Silanen wird weltweit zur Herstellung von Kabeln, Rohren, Schäumen usw. eingesetzt. Verfahren dieser Art sind unter den Namen Sioplas-Prozess (DE 19 63 571 C3, DE 21 51 270 C3, US 3,646,155) und Monosil-Prozess (DE 25 54 525 C3, US 4,117,195) bekannt. Während beim Monosil-Verfahren der Vernetzungskatalysator bereits beim ersten Verarbeitungsschritt zugesetzt wird, erfolgt beim Sioplas-Verfahren der Zusatz des Vernetzungskatalysators erst im nachfolgenden Schritt. Zudem können vinylfunktionelle Silane zusammen mit den Monomeren und/oder Prepolymeren direkt zu dem Basispolymer co-polymerisiert werden oder anschließend über Pfropfung auf die Polymerketten angekoppelt werden.

[0004] Die EP 207 627 offenbart weitere Zinn enthaltende Katalysatorsysteme und damit modifizierte Co-Polymere basierend auf der Reaktion von Dibutylzinn-oxid mit Ethylen-Acrylsäure-Co-Polymeren. Die JP 58013613 verwendet Sn(Acetyl)₂ als Katalysator und die JP 05162237 lehrt die Verwendung von Zinn-, Zink- oder Kobaltcarboxylaten zusammen mit gebundenen Kohlenwasserstoff-Gruppen als Silanolkondensationskatalysatoren, wie Dioctylzinnmaleat, Monobutylzinn-oxid, Dimethyloxybutylzinn oder Dibutylzinn-diacetat. Die JP 3656545 setzt zur Vernetzung Zink und Aluminiumseifen, wie Zinkoctylat, Aluminiumlaurat ein. Die JP 1042509 offenbart zur Vernetzung von Silanen ebenfalls die Verwendung von organischen Zinn-Verbindungen, aber auch auf Titan-Chelat-Verbindungen basierende Alkyltitansäureester. Aus der JP09-040713 ist die Herstellung von mit Silanen modifizierten Polyolefinen mittels Umsetzung eines Polyolefins und zwei modifizierten Silanverbindungen unter Verwendung einer organischen Säure als Silanolkondensationskatalysator bekannt.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es neue Silanhydrolyse- und/oder Silanolkondensationskatalysatoren zu entwickeln, die die genannten Nachteile der bekannten Katalysatoren aus dem Stand der Technik nicht aufweisen und sich vorzugsweise mit silangepropften, silan-co-polymerisierten Polymeren und/oder Monomeren oder Prepolymeren dispergieren oder homogenisieren lassen. Bevorzugt sind die Silanhydrolyse-katalysatoren und/oder Silanolkondensationskatalysatoren wachsartig bis fest und/oder auf ein Trägermaterial aufgebracht.

[0006] Gelöst wird die Aufgabe durch die erfindungsgemäße Zusammensetzung entsprechend den Merkmalen des Anspruchs 1, das Master-Kit nach Anspruch 9 und die erfindungsgemäßen Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 10 und 11 sowie mit den erfindungsgemäßen Erzeugnissen, wie Polymeren, Polymercompounds, Produkten und dem Polymer-Kit entsprechend den Merkmalen der Patentansprüche 13, 14 und 15, als auch durch die Verwendung nach Anspruch 16. Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen und der Beschreibung zu entnehmen.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Zusammensetzung die mindestens eine hydrolysierbare Vorläuferverbindung einer organischen Säure und gegebenenfalls zusätzlich eine organofunktionelle Silan-Verbindung enthält sich in einfacher und wirtschaftlicher Weise mit thermoplastischen Basispolymeren, Monomeren und/oder Prepolymeren der Basispolymere zu Polymercompounds umsetzen lässt und die genannten Nachteile, wie Toxizität und Geruchsbeeinträchtigung, nicht aufweist. Je nach Zusammensetzung werden in dem Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds auch insgesamt keine Alkohole mehr freigesetzt.

[0008] Beispielsweise, wenn mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, beispielsweise der allgemeinen Formel I mit $z = 1, 2$ oder 3 und/oder II mit $y = 0, 1, 2$ oder 3 und/oder mit $z = 0$ und OR^1 einem ungesättigten Carboxylat-Rest entspricht, auf ein Basispolymer aufgepfropft wird oder mit einem Monomer und/oder Prepolymer des Basispolymers co-polymerisiert wird, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalbildners, oder mit einem entsprechenden carboxylsubstituierten Silan gepfropften Basispolymer vermischt wird und gegebenenfalls nach der Formgebung eine Vernetzung in Gegenwart von Feuchtigkeit erfolgt. Zusätzlich kann das Pfpfen oder Co-Polymerisieren in Gegenwart einer organofunktionellen Silan-Verbindung, wie einem ungesättigten Alkoxysilan der allgemeinen Formel III, erfolgen.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist somit eine Zusammensetzung die als Komponenten der Gruppe a) mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder eine organofunktionelle Silan-Verbindung und gegebenenfalls als Komponenten der Gruppe b) eine organische Säure, eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung enthält, wie ein Alkali- oder Erdalkalisalz einer organischen Säure, Natriummyristat, Magnesiumdimyristat, Natriumlaurat, Magnesiumlaurat, Natriumstearat, Magnesiumdistearat; oder ein Anhydrid oder Ester, beispielsweise Triglyceride, wie sie in Fetten und Ölen vorkommen.

[0010] Besonders bevorzugte Zusammensetzungen enthalten als Komponenten mindestens eine organofunktionelle Silan-Verbindung und ausgewählt aus der Gruppe der Säuren oder Vorläuferverbindungen der Säuren mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder eine organische Säure und/oder eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung. Beispielsweise kann diese bevorzugte Zusammensetzung ein ungesättigtes Alkoxysilan der allgemeinen Formel III, wie Vinylalkoxysilan, und eine Verbindung der allgemeinen Formeln I und/oder II und/oder eine der im Folgenden genannten Fettsäuren enthalten.

[0011] Alternative bevorzugte Zusammensetzungen enthalten aus der Gruppe der Säuren oder Vorläuferverbindungen der Säuren mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder eine organische Säure und/oder eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung mindestens zwei der genannten Verbindungen, d. h. der Vorläuferverbindungen oder Säure, und gegebenenfalls mindestens eine organofunktionelle Silan-Verbindung. Ein Beispiel für eine derartige Zusammensetzung ist eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, wie beispielsweise ein carboxylsubstituiertes Silan, wie Vinyltristearylsilan und als zweiter Verbindung eine organische Säure, wie Myristinsäure oder Ölsäure. Ein weiteres Beispiel ist eine Zusammensetzung umfassend ein Tetracarboxylsubstituiertes Silan, wie Tetramyristylsilan, Tetralaurylsilan, Tetracaprynylsilan oder entsprechend gemischte Silane oder Mischungen der Silane mit Myristinsäure, Caprinsäure, Laurinsäure und/oder auch Behensäure.

[0012] Erfindungsgemäße Zusammensetzungen eignen sich zur Anwendung in einem Monosil-Verfahren, Sioplas-Verfahren mit thermoplastischen Basispolymeren oder einem Co-Polymerisationsverfahren mit Monomeren und/oder Prepolymeren von thermoplastischen Basispolymeren.

[0013] Als thermoplastische Basispolymere im Sinne der Erfindung werden insbesondere Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polyamide (PA), Polymethylmethacrylat (PMMA), Polycarbonat (PC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), Polystyrol (PS), Polyvinylchlorid (PVC) sowie die auf Ethylen-Einheiten basierenden Polymere Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA), EPDM oder EPM und/oder Celluloid oder silan-co-polymerisierte Polymere verstanden und als Monomere und/oder Prepolymere Vorläuferverbindungen dieser Basispolymere, wie Ethylen, Propylen. Weitere thermoplastische Basispolymerer sind nachfolgend genannt.

[0014] Insbesondere ist die Zusammensetzung im Wesentlichen wasserfrei, um eine ungewünschte Hydrolyse und/oder Kondensation vor der eigentlichen Verwendung im Monosil-, Sioplas-Prozess oder Co-Kondensationsverfahren zu unterbinden.

[0015] Als Komponente der Gruppe a) enthält die Zusammensetzung mindestens eine

- i) Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure der allgemeinen Formel I und/oder II und/oder
 ii) eine organofunktionelle Silan-Verbindung, die einem ungesättigten Alkoxysilan entspricht, wobei i) der allgemeinen Formel I und/oder II entspricht,



– wobei unabhängig voneinander z gleich 0, 1, 2 oder 3, x gleich 0, 1, 2 oder 3, y gleich 0, 1, 2 oder 3 und u gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass in Formel I z + x kleiner gleich 3 ist und in Formel II y + u unabhängig kleiner gleich 2 ist, bevorzugt sind mit z = 1, x = 0 oder z = 0 und x = 1 die Tricarboxysilane der Formel I und/oder Tetracarboxysilane mit z = 0, x = 0, geeignet sind aber auch die Dicarboxysilane mit z = 1 und x = 1,

– mit A unabhängig voneinander in Formel I und/oder II für eine einwertige Olefin-Gruppe, wie insbesondere
 – $(\text{R}^9)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^9)-\text{M}_k$, worin R^9 gleich oder verschieden sind und R^9 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe ist, die Gruppe M eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt, k gleich 0 oder 1 ist, wie Vinyl, Allyl, 3-Methacryloxypropyl und/oder Acryloxypropyl, n-3-Pentenyl, n-4-Butenyl oder
 – Isoprenyl, 3-Pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Terpenyl, Squalanyl, Squalenyl, Polyterpenyl, Betulaprenoxy, cis/trans-Polyisoprenyl, oder

– $\text{R}^8-\text{F}_g-\text{[C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^8)-\text{C}(\text{R}^8)=\text{C}(\text{R}^8)]_r-\text{F}_g-$, worin R^8 gleich oder verschieden sind und R^8 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe, bedeutet, Gruppen F gleich oder verschieden sind und F eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt, r gleich 1 bis 100, insbesondere 1 oder 2, und g gleich 0 oder 1 sind, umfasst,

– und mit A als zweiwertiger Olefin-Rest in Formel II, wie die entsprechenden Alkenylene, beispielsweise 2-Pentenyl, 1,3-Butadienyl, iso-3-Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Terpenyl, Squalenyl, Squalanyl, Polyterpenyl, cis/trans-Polyisoprenyl,

– R^1 entspricht unabhängig voneinander einer Carbonyl- R^3 Gruppe, d. h. einer $-(\text{CO})\text{R}^3$ -Gruppe ($-(\text{C}=\text{O})-\text{R}^3$), so dass $-\text{OR}^1$ gleich $-\text{O}(\text{CO})\text{R}^3$ ist, wobei R^3 einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 45 C-Atomen entspricht, insbesondere einem unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest (KW-Rest) mit 4 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 45 C-Atomen, bevorzugt mit 6 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, vorzugsweise mit 8 bis 13 C-Atomen, insbesondere einem linearen, verzweigten und/oder cyclischen unsubstituierten und/oder substituierten Kohlenwasserstoffrest, besonders bevorzugt einem Kohlenwasserstoffrest einer natürlichen oder synthetischen Fettsäure, insbesondere ist R^3 in R^1 unabhängig voneinander ein gesättigter KW-Rest mit $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ mit n = 4 bis 45, wie $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_5\text{H}_{11}$, $-\text{C}_6\text{H}_{13}$, $-\text{C}_7\text{H}_{15}$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_9\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$, $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$, $-\text{C}_{14}\text{H}_{29}$, $-\text{C}_{15}\text{H}_{31}$, $-\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$, $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, $-\text{C}_{19}\text{H}_{39}$, $-\text{C}_{20}\text{H}_{41}$, $-\text{C}_{21}\text{H}_{43}$, $-\text{C}_{22}\text{H}_{45}$, $-\text{C}_{23}\text{H}_{47}$, $-\text{C}_{24}\text{H}_{49}$, $-\text{C}_{25}\text{H}_{51}$, $-\text{C}_{26}\text{H}_{53}$, $-\text{C}_{27}\text{H}_{55}$, $-\text{C}_{28}\text{H}_{57}$, $-\text{C}_{29}\text{H}_{59}$, oder bevorzugt auch ein ungesättigter KW-Rest, wie beispielsweise $-\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, $-\text{C}_{15}\text{H}_{29}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, $-\text{C}_{19}\text{H}_{37}$, $-\text{C}_{21}\text{H}_{41}$, $-\text{C}_{21}\text{H}_{41}$, $-\text{C}_{21}\text{H}_{41}$, $-\text{C}_{23}\text{H}_{45}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{31}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{29}$, $-\text{C}_{17}\text{H}_{29}$, $-\text{C}_{19}\text{H}_{31}$, $-\text{C}_{19}\text{H}_{29}$, $-\text{C}_{21}\text{H}_{33}$ und/oder $-\text{C}_{21}\text{H}_{31}$. Die kürzerkettigen KW-Reste R^3 , wie $-\text{C}_4\text{H}_9$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CH}_3$ (Acetyl) und/oder $\text{R}^3 = \text{H}$ (Formyl) können ebenfalls in der Zusammensetzung verwendet werden. Aufgrund der geringen Hydrophobie der KW-Reste basiert die Zusammensetzung in der Regel jedoch auf Verbindungen der Formel I und/oder II in denen R^1 eine Carbonyl- R^3 Gruppe, ausgewählt aus der Gruppe R^3 mit einem unsubstituierten oder substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen oder vorzugsweise mit 8 bis 13 C-Atomen.

– R^2 ist unabhängig von einander eine Kohlenwasserstoff-Gruppe, insbesondere eine substituierte oder unsubstituierte lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkylaryl-, Alkenylaryl- und/oder Aryl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 18 C-Atomen. Insbesondere mit 1 bis 3 C-Atomen bei Alkyl-Gruppen. Als Alkyl-Gruppe eignen sich insbesondere Ethyl-, n-Propyl- und/oder Propyl-Gruppen. Als substituierte Kohlenwasserstoffe eignen sich insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie 3-Halogenpropyl-, beispielsweise 3-Chlorpropyl oder 3-Brompropyl-Gruppen, die gegebenenfalls einer nucleophilen Substitution zugänglich sind oder auch die Verarbeitbarkeit verbessern.

[0016] So können vorzugsweise auch Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure der allgemeinen Formel I und/oder II eingesetzt werden, die alkylsubstituierten Di- oder Tricarboxysilanen mit z = 0 und x = 1 oder 2 entsprechen. Beispiele dafür sind Methyl-, Dimethyl-, Ethyl- oder Methylethyl-substituierte Carboxysilane basierend auf Caprinsäure, Myristinsäure, Ölsäure oder Laurinsäure.

[0017] Als Carbonyl- R^3 Gruppen werden die Säurereste der organischen Carbonsäuren verstanden, wie R^3 -(CO)-, die als Carboxylgruppe entsprechend den Formeln an das Silicium Si-OR¹, wie oben ausgeführt, gebunden sind. Generell können die Säurereste der Formel I und/oder II aus natürlich vorkommenden oder synthetischen Fettsäuren erhalten werden, wie die gesättigten Fettsäuren Valeriansäure (Pentansäure, $R^3 = C_4H_9$), Capronsäure (Hexansäure, $R^3 = C_5H_{11}$), Önanthsäure (Heptansäure, $R^3 = C_6H_{13}$), Caprylsäure (Octansäure, $R^3 = C_7H_{15}$), Pelargonsäure (Nonansäure $R^3 = C_8H_{17}$), Caprinsäure (Decansäure, $R^3 = C_9H_{19}$), Laurinsäure (Dodecansäure $R^3 = C_9H_{19}$), Undecansäure ($R^3 = C_{10}H_{23}$), Tridecansäure ($R^3 = C_{12}H_{25}$), Myristinsäure (Tetradecansäure, $R^3 = C_{13}H_{27}$), Pentadecansäure, $R^3 = C_{14}H_{29}$) Palmitinsäure (Hexadecansäure, $R^3 = C_{15}H_{31}$), Margarinsäure (Heptadecansäure, $R^3 = C_{16}H_{33}$), Stearinsäure (Ocatdecansäure, $R^3 = C_{17}H_{35}$), Nonadecandecansäure, ($R^3 = C_{18}H_{37}$), Arachinsäure (Eicosan-/Icosansäure, $R^3 = C_{19}H_{39}$), Behensäure (Docosansäure, $R^3 = C_{21}H_{43}$), Lignocerinsäure (Tetracosansäure, $R^3 = C_{23}H_{47}$), Cerotinsäure (Hexacosansäure, $R^3 = C_{25}H_{51}$), Montansäure (Octacosansäure, $R^3 = C_{27}H_{55}$) und/oder Melissensäure (Triacontansäure, $R^3 = C_{29}H_{59}$) aber auch die kurzkettigen ungesättigten Fettsäuren, wie Valerinsäure (Pentansäure, $R^3 = C_4H_9$), Buttersäure (Butansäure, $R^3 = C_3H_7$), Propionsäure (Propansäure, $R^3 = C_2H_5$), Essigsäure ($R^3 = CH_3$) und/oder Ameisensäure ($R^3 = H$) und können als Silicium enthaltende Vorläuferverbindung der Formel I und/oder II der ansonsten rein organischen Silanolkondensationskatalysatoren eingesetzt werden.

[0018] Bevorzugt werden jedoch Fettsäuren in der Formel I und/oder II mit einem hydrophoben KW-Rest verwendet, die ausreichend hydrophob sind, nach Freisetzung keinen unangenehmen Geruch aufweisen und nicht aus den hergestellten Polymeren ausblühen. Dieses Ausblühen macht beispielsweise die Stearinsäure und Palmitinsäure nur beschränkt in höheren Konzentrationen einsetzbar. Beispielsweise wird bereits bei einer Konzentration oberhalb von etwa 0,01 Gew.-% der freigesetzten Stearinsäure oder Palmitinsäure in Bezug auf die Gesamtzusammensetzung des Polymers ein wachsartiges Ausblühen auf den hergestellten Polymeren beobachtet. Bevorzugte Säuren in den Formeln I und/oder II sind daher Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, aber auch Behensäure kann zweckmäßig verwendet werden.

[0019] Ebenfalls bevorzugt können die natürlich vorkommenden oder synthetischen ungesättigten Fettsäuren zu den Vorläuferverbindungen der Formel I und/oder II umgesetzt werden. Sie können gleich zwei Funktionen erfüllen, einerseits dienen sie als Silanolkondensationskatalysator und sie können durch ihre ungesättigten Kohlenwasserstoffreste direkt an der radikalischen Polymerisation teilnehmen. Bevorzugte ungesättigte Fettsäuren sind Sorbinsäure ($R^3 = C_5H_7$), Undecylensäure ($R^3 = C_{10}H_{19}$), Palmitoleinsäure ($R^3 = C_{15}H_{29}$), Ölsäure ($R^3 = C_{17}H_{33}$), Elaidinsäure ($R^3 = C_{17}H_{33}$), Vaccensäure ($R^3 = C_{19}H_{37}$), Icosensäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$), Cetoleinsäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$), Erucansäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$), Nervonsäure ($R^3 = C_{23}H_{45}$), Linolsäure ($R^3 = C_{17}H_{31}$), alpha-Linolensäure ($R^3 = C_{17}H_{29}$), gamma-Linolensäure ($R^3 = C_{17}H_{29}$), Arachidonsäure ($R^3 = C_{19}H_{31}$), Timnodonsäure ($R^3 = C_{19}H_{29}$), Clupanodonsäure ($R^3 = C_{21}H_{33}$), Rizinolsäure (12-Hydroxy-9-octadecensäure, ($R^3 = C_{17}H_{33}O$) und/oder Cervonsäure ($R^3 = C_{21}H_{31}$).

[0020] Weitere zweckmäßige Säuren aus denen die Vorläuferverbindungen der Formel I und/oder II mit R^3 -COO bzw. R^1O hergestellt werden können sind Glutarsäure, Milchsäure (R^1 gleich $(CH_3)(HO)CH-$), Zitronensäure (R^1 gleich $HOOCCH_2C(COOH)(OH)CH_2-$), Vulpinsäure, Terephthalsäure, Gluconsäure, Adipinsäure, wobei auch alle Carboxygruppen Si-funktionalisiert sein können, Benzoesäure (R^1 gleich Phenyl), Nicotinsäure (Vitamin B3, B5). Es können aber auch die natürlichen oder auch synthetische Aminosäuren eingesetzt werden, so dass R^1 entsprechenden Resten entspricht, wie ausgehend von Tryptophan, L-Arginin, L-Histidin, L-Phenylalanin, L-Leucin, wobei L-Leucin bevorzugt verwendet werden kann. Entsprechend können auch die entsprechenden D-Aminosäuren oder Mischungen von L- und D-Aminosäuren eingesetzt werden, oder eine Säure, wie $D[(CH_2)_dCOOH]_3$ mit $D = N, P$ und $d = 1$ bis 12, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, oder 6, in der unabhängig die Hydroxygruppe jeder Carbonsäurefunktion Si-funktionalisiert sein kann.

[0021] Somit können auch entsprechende Verbindungen der Formel I und/oder II basierend auf Resten diese Säuren in der Zusammensetzung enthalten sein.

[0022] Die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure ist insbesondere in hydrolysierten Form als Silanhydrolyse- und/oder -kondensationskatalysator aktiv sowie selbst in hydrolysierten oder nicht hydrolysierten Form zur Pfropfung auf einem Polymer und/oder Co-Polymerisierung mit einem Basispolymer, Polymer/Monomer oder Prepolymer geeignet. In hydrolysierten Form trägt die gebildete Silanol-Verbindung bei der Kondensation zur Vernetzung mittels gebildeter Si-O-Si-Siloxanbrücken bei. Diese Vernetzung kann mit anderen Silanolen, Siloxanen oder generell mit zur Vernetzung geeigneten funktionellen Gruppen an Substraten, Füllstoffen und/oder Trägermaterialien erfolgen. Bevorzugte Füllstoffe und/oder Trägermaterialien sind daher Aluminiumhydroxide, Magnesiumhydroxide, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Silikate sowie weitere der nachfolgend genannten Füllstoffe und Trägermaterialien.

[0023] Ganz besonders vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente (i) in der Gruppe a) Vinylsilantrimyristat, Vinylsilantrilaurat, Vinylsilantricaprat sowie entsprechende Alkylsilan-Verbindungen der vorstehend genannten Säuren, und/oder Silantetracarboxylate $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$, wie Silantetramyristat, Silantetralaurat, Silantetracaprat, zweckmäßig können auch in bestimmter Dosierung Vinylsilantristerat, Vinylsilantripalmitat, Allylsilantristearat und/oder Allylsilantripalmitat sein. Silansterarate und/oder -palmitate sollten vorzugsweise so dosiert werden, dass nicht mehr als 1,0 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,001 Gew.-% und 0,8 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis bis 0,6 Gew.-%, an freigesetzter Säure, wie Stearinsäure, Palmitinsäure, in der Gesamtzusammensetzung in Gew.-% des hergestellten Polymercompounds oder Polymers vorhanden sind. Ein entsprechender Grenzwert gilt auch bei Zugabe der freien Stearin- und/oder Palmitinsäure.

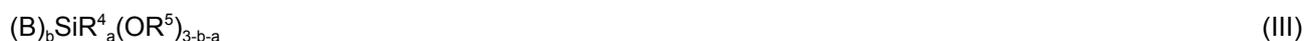
[0024] Besonders bevorzugt sind in jedem Fall jene Verbindungen der Gruppe a) und/oder b), in denen die organische Säure über mindestens eine hydrophobe Gruppe verfügt, die eine Lösungsvermittlung oder Dispergierbarkeit mit dem Kunststoff ermöglicht. Dies sind insbesondere langkettige, verzweigte oder cyclische, unpolare, insbesondere unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 14 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 8 bis 13 C-Atomen, mit mindestens einer Carbonsäure-Gruppe. Als substituierte Kohlenwasserstoffreste kommen vorzugsweise Halogen substituierte KW-Reste in Betracht.

[0025] Wie oben ausgeführt enthält die Zusammensetzung als Komponente der Gruppe a) mindestens eine i) Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure der allgemeinen Formel I und/oder II und/oder ii) eine organofunktionelle Silan-Verbindung, die einem ungesättigten bzw. olefinischen Alkoxysilan entspricht, wobei die Silan-Verbindung ii) besonders bevorzugt einem einfach ungesättigten Alkoxysilan entspricht.

[0026] Die organofunktionelle Silan-Verbindung ist insbesondere zur Pfropfung auf einem Polymer und/oder Co-Polymerisation mit einem Monomer, Prepolymer oder Basispolymer und anschließender Feuchtigkeitsvernetzung im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet. Bevorzugt ist auch die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung I und/oder II zur Pfropfung auf einem Polymer und/oder Co-Polymerisation mit einem Monomer, Prepolymer oder Basispolymer und anschließender Feuchtigkeitsvernetzung im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet.

[0027] Die Herstellung der Carboxysilane ist dem Fachmann lange bekannt. So offenbart die US 4,028,391 Verfahren zu ihrer Herstellung, in denen Chlorsilane mit Fettsäuren in Pentan umgesetzt werden. Die US 2,537,073 offenbart ein weiteres Verfahren. Beispielsweise kann die Säure direkt in einem unpolaren Lösemittel, wie Pentan, mit Trichlorsilan oder mit einem funktionalisierten Trichlorsilan unter Rückfluß erhitzt werden, um das Carboxysilan zu erhalten. Zur Herstellung von Tetracarboxysilanen wird beispielsweise Tetrachlorsilan mit der entsprechenden Säure in einem geeigneten Lösemittel umgesetzt (Zeitschrift für Chemie (1963), 3(12), 475-6). Weitere Verfahren betreffen die Umsetzung der Salze oder Anhydrate der Säuren mit Tetrachlorsilan oder funktionalisierten Trichlorsilanen.

[0028] Als organofunktionelle Silan-Verbindung ii) der Gruppe a) kann insbesondere eine Verbindung, die der allgemeinen Formel III entspricht, eingesetzt werden,



– wobei unabhängig voneinander b gleich 0, 1, 2 oder 3 und a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass in Formel III $a + b$ kleiner gleich 3 ist,

– mit B unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe in Formel III $(\text{R}^7)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^7)-\text{E}_q$, worin R^7 gleich oder verschieden sind und R^7 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe ist, die Gruppe E eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{O}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt, q gleich 0 oder 1 ist, wie Vinyl-, Allyl-, n-3-Pentyl-, n-4-Butenyl-, 3-Methacryloxypropyl und/oder Acryloxypropyl, oder Isoprenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Terpenyl, Squalanyl, Squalenyl, Polyterpenyl, Betulaprenoxy, cis/trans-Polyisoprenyl, oder B umfasst eine Olefin-Gruppe, beispielsweise $\text{R}^6-\text{D}_p-[\text{C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^6)-\text{C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^6)]_t-\text{D}_p$, worin R^6 gleich oder verschieden sind und R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe, bedeutet, die Gruppen D gleich oder verschieden sind und D eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt, p gleich 0 oder 1 und t gleich 1 oder 2 ist.

– R^5 ist unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl oder iso-Propyl,

– R⁴ ist unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoff-Gruppe, insbesondere eine substituierte oder unsubstituierte lineare, verzweigte und/oder cyclische Alkyl-, Alkenyl-, Alkylaryl-, Alkenylaryl- und/oder Aryl-Gruppe mit 1 bis 24 C-Atomen, insbesondere mit 1 bis 16 C-Atomen, bevorzugt mit 1 bis 8 C-Atomen. Die substituierten Gruppen sind insbesondere hydrophob.

Als Alkyl-Gruppe eignet sich insbesondere Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, cyclo-Hexyl-, n-Octyl-, i-Octyl-, Hexadecyl- und als substituierte Alkyl-Gruppe eignen sich insbesondere eine Halogenalkyl-Gruppe mit Chlor-, Bromsubstituenten, bevorzugt zur nucleophilen Substitution geeignete Halogenalkyl-Gruppen, wie 3-Chlorpropyl- oder 3-Brompropyl-Gruppen.

[0029] Besonders bevorzugt umfasst B mindestens eine Olefin-Gruppe, wie Polyethylen, Polypropylen, Propylen-Co-Polymerisat oder Ethylen-Co-Polymerisat, insbesondere wenn die Zusammensetzung keine Komponenten der Gruppe b) enthält gegebenenfalls zusammen mit einem Radikalbildner und weiteren Stabilisatoren und/oder Zusätzen.

[0030] Ganz besonders vorzugsweise enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung als Komponente (ii) Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Vinylmethyldialkoxysilan, Vinyltriethoxymethoxysilan (VTMOEO), Vinyltri-i-propoxysilan, Vinyltri-n-butoxysilan, 3-Methacryloxypropyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MEMO) und/oder Vinylethoxydimethoxysilan und/oder Allylalkoxysilane, wie Allyltriethoxysilan, ungesättigte Siloxane, wie vorzugsweise oligomere Vinylsiloxane oder Mischungen der genannten Verbindungen. Bevorzugte organofunktionelle Silan-Verbindungen enthalten entweder eine Vinyl- oder Methacryl-Gruppe, da diese Verbindungen gegenüber Radikalen reaktiv und zur Pfropfung auf eine Polymerkette oder zur Co-Polymerisation mit Monomeren, Prepolymeren geeignet sind.

[0031] Üblicherweise liegt die Zusammensetzung flüssig vor. Für eine leichtere Dosierbarkeit ist es jedoch bevorzugt die Zusammensetzung als feste, rieselfähige Formulierung bereitzustellen, beispielsweise auf einem Trägermaterial und/oder Füllstoff. Der Träger kann porös, partikelförmig, quellbar oder gegebenenfalls schaumförmig vorliegen. Als Trägermaterial eignet sich insbesondere Polyolefine, wie PE, PP, EVA oder Polymerblends und als Füllstoffe anorganische oder mineralische, die vorteilhaft verstärkend, streckend sowie flammhemmend sein können. Die Trägermaterialien und Füllstoffe sind nachstehend näher spezifiziert.

[0032] Entsprechend einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Zusammensetzung aus einer Auswahl i) einer Vorläuferverbindung der Formel I und/oder II und/oder ii) einem einfach ungesättigten Alkoxysilan und/oder einer organischen Säure und/oder einem Radikalbildner sowie gegebenenfalls mindestens einem Stabilisator und/oder Zusatzstoff und/oder Mischungen dieser.

[0033] Entsprechend einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besteht die Zusammensetzung aus einer Auswahl i) einer Vorläuferverbindung der Formel I und/oder II, wobei R¹ einer Carbonyl-R³ Gruppe mit R³ gleich 4 bis 45 C-Atomen, bevorzugt mit 6 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit R³ gleich 8 bis 13 C-Atomen, insbesondere mit R³ gleich 11 bis 13 C-Atomen, entspricht, und/oder einem ii) olefinischen Alkoxysilan und/oder einem Radikalbildner sowie gegebenenfalls mindestens einem Stabilisator und/oder Zusatzstoff und/oder Mischungen dieser.

[0034] Entsprechend alternativen bevorzugten Ausführungsformen besteht die Zusammensetzung aus einer Auswahl i) einer Vorläuferverbindung der Formel I und/oder II, insbesondere wobei R¹ einer Carbonyl-R³ Gruppe mit R³ gleich 4 bis 45 C-Atomen, bevorzugt mit 6 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit R³ gleich 11 bis 13 C-Atomen, entspricht, und/oder einem ii) olefinischen Alkoxysilan sowie gegebenenfalls mindestens einem Stabilisator und/oder Zusatzstoff und/oder Mischungen dieser.

[0035] Als mindestens eine organische Säure kann als Komponenten in Gruppe b):

– iii.a) eine gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäure (natürliche oder synthetische), wie beispielsweise eine gesättigte Fettsäure: Valerinsäure, Capronsäure, Önanthsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Undecansäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure, Melissensäure, Valerinsäure, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Undecylensäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoinsäure, Erucansäure, Nervensäure, Linolsäure, alpha-Linolensäure, gamma-Linolensäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure, Cervonsäure, Lignocerinsäure (H₃C-(CH₂)₂₂-COOH), Cerotin-

säure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Nicotinsäure, Arachidonsäure (5,8,11,14-Eicosatetraensäure, $C_{20}H_{32}O_2$), Erucasäure (cis-13-Docosensäure, $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$), Gluconsäure, Icosensäure ($H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_9-COOH$), Rizinolsäure (12-Hydroxy-9-octadecensäure), Sorbinsäure ($C_6H_8O_2$), und/oder natürliche oder auch synthetische Aminosäuren, wie Tryptophan, L-Arginin, L-Histidin, L-Phenylalanin, L-Leucin, wobei L-Leucin bevorzugt ist, eine Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure), wobei Laurinsäure, Myristinsäure bevorzugt sind, oder eine Säure, wie $D[(CH_2)_dCOOH]_3$ mit $D = N, P$ und $n = 1$ bis 12, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, oder 6. und/oder als

– iii.b) eine Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung umfassen, beispielsweise ein organisches Anhydrid oder ein Ester, insbesondere der vorgenannten Säuren oder auch natürliche oder synthetische Triglyceride und/oder Phosphoglyceride.

[0036] Generell sind die Säuren mit längeren hydrophoben Kohlenwasserstoffresten beginnend mit der Valerinsäure, bevorzugt Caprinsäure, Laurinsäure und/oder Myristinsäure, gut als Silanolkondensationskatalysator geeignet. Die weniger hydrophoben Säuren, wie Propionsäure, Essigsäure, Ameisensäure sind für die Umsetzung mit thermoplastischen hydrophoben Polymeren nur als zweckmäßig einzustufen. Entsprechend sind auch die geruchsintensiven Fettsäuren, wie Buttersäure und Caprylsäure aufgrund des stechenden Geruchs nur zweckmäßig oder wenig geeignet bis ungeeignet in einer Zusammensetzung, Master-Kit, Polymer-Kit oder einem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt zu werden. Dies gilt insbesondere, wenn die hergestellten Polymere oder Polymercompounds zur Herstellung von Trinkwasserrohren weiterverwendet werden sollen.

[0037] Als organische Säuren werden Carbonsäuren verstanden, die keine Sulfat- oder Sulphonsäure-Gruppen aufweisen, insbesondere sind es organische Säuren entsprechend R^3-COOH , als Silicium freie Vorläuferverbindung können auch die Anhydride, Ester oder Salze dieser organischen Säuren aufgefasst werden, besonders bevorzugt verfügen sie über einen langkettigen, unpolaren, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Kohlenwasserstoffrest, wobei der Kohlenwasserstoffrest gesättigt oder ungesättigt sein kann, beispielsweise mit R^3 gleich 1 bis 45 C-Atome, insbesondere mit 4 bis 45 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit R^3 gleich 8 bis 13 C-Atomen, wobei mit R^3 gleich 11 bis 13 C-Atomen besonders bevorzugt sind, dies sind beispielsweise Laurinsäure oder Myristinsäure; oder Wasserstoff (R^3) und mindestens eine Carbonsäure-Gruppe ($COOH$). Explizit ausgenommen von der Definition der organischen Säuren sind organische Aryl-Sulfonsäuren, wie Sulfonphthalsäure aber auch Naphthalin-disulfonsäuren.

[0038] Somit sind jene Säuren mit langkettigen, hydrophoben Kohlenwasserstoffresten deutlich bevorzugt. Diese Säuren können auch als Dispergierhilfsmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel fungieren. Generell können als Säuren die natürlich vorkommenden oder synthetischen Fettsäuren, wie die gesättigten Fettsäuren Valeriansäure (Pentansäure, $R^3 = C_4H_9$), Capronsäure (Hexansäure, $R^3 = C_5H_{11}$), Önanthsäure (Hetansäure, $R^3 = C_6H_{13}$), Caprylsäure (Octansäure, $R^3 = C_7H_{15}$), Pelargonsäure (Nonansäure $R^3 = C_8H_{17}$), Caprinsäure (Decansäure, $R^3 = C_9H_{19}$), Undecansäure ($R^3 = C_{10}H_{23}$), Tridecansäure ($R^3 = C_{12}H_{25}$), Laurinsäure (Dodecansäure $R^3 = C_9H_{19}$), Myristinsäure (Tetradecansäure, $R^3 = C_{13}H_{27}$), Pentadecansäure, $R^3 = C_{14}H_{29}$), Palmitinsäure (Hexadecansäure, $R^3 = C_{15}H_{31}$), Margarinsäure (Heptadecansäure, $R^3 = C_{16}H_{33}$), Stearinsäure (Ocatdecansäure, $R^3 = C_{17}H_{35}$), Nonadecandecansäure, ($R^3 = C_{18}H_{37}$), Arachinsäure (Eicosan-/Icosansäure, $R^3 = C_{19}H_{39}$), Behensäure (Docosansäure, $R^3 = C_{21}H_{43}$), Lignocerinsäure (Tetracosansäure, $R^3 = C_{23}H_{47}$), Cerotinsäure (Hexacosansäure, $R^3 = C_{25}H_{51}$), Montansäure (Octacosansäure, $R^3 = C_{27}H_{55}$) und/oder Melissensäure (Triacontansäure, $R^3 = C_{29}H_{59}$) aber auch die kurzkettigen ungesättigten Fettsäuren, wie Valerinsäure (Pentansäure, $R^3 = C_4H_9$), Buttersäure (Butansäure, $R^3 = C_3H_7$), Propionsäure (Propansäure, $R^3 = C_2H_5$), Essigsäure ($R^3 = CH_3$) und/oder Ameisensäure ($R^3 = H$) können als organische Säuren als Silanolkondensationskatalysator eingesetzt werden, wobei die genannten kurzkettigen ungesättigten Fettsäuren nicht als Dispergierhilfsmittel und/oder Verarbeitungshilfsmittel geeignet sind und somit in bevorzugten Zusammensetzungen fehlen können. Besonders bevorzugt sind Laurinsäure und/oder Myristinsäure.

[0039] Ebenfalls bevorzugt können natürlich vorkommende oder synthetische ungesättigte Fettsäuren eingesetzt werden, die gleich zwei Funktionen erfüllen können, einerseits dienen sie als Silanolkondensationskatalysator und sie können durch ihre ungesättigten Kohlenwasserstoffreste direkt an der radikalischen Polymerisation teilnehmen. Bevorzugte ungesättigte Fettsäuren sind Sorbinsäure ($R^3 = C_5H_7$), Undecylensäure ($R^3 = C_{10}H_{19}$), Palmitoleinsäure ($R^3 = C_{15}H_{29}$), Ölsäure ($R^3 = C_{17}H_{33}$), Elaidinsäure ($R^3 = C_{17}H_{33}$), Vaccensäure ($R^3 = C_{19}H_{37}$), Icosensäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$; ($H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_9-COOH$)), Cetoleinsäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$), Erucasäure ($R^3 = C_{21}H_{41}$; cis-13-Docosensäure, $H_3C-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$), Nervensäure ($R^3 = C_{23}H_{45}$), Linolsäure ($R^3 = C_{17}H_{31}$), alpha-Linolensäure ($R^3 = C_{17}H_{29}$), gamma-Linolensäure ($R^3 = C_{17}H_{29}$), Arachidonsäure

($R^3 = C_{19}H_{31}$, 5,8,11,14-Eicosatetraensäure, $C_{20}H_{32}O_2$), Timnodonsäure ($R^3 = C_{19}H_{29}$), Clupanodonsäure ($R^3 = C_{21}H_{33}$), Rizinolsäure (12-Hydroxy-9-octadecensäure, ($R^3 = C_{17}H_{33}O$)) und/oder Cervonsäure ($R^3 = C_{21}H_{31}$).

[0040] Weitere zweckmäßige Säuren sind Lignocerinsäure ($H_3C-(CH_2)_{22}-COOH$), Cerotinsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Nicotinsäure (Vitamin B3, B5), Gluconsäure oder Mischungen der Säuren. Es können aber auch die natürlichen oder auch synthetische Aminosäuren eingesetzt werden, wie Tryptohan, L-Arginin, L-Histidin, L-Phenylalanin, L-Leucin, wobei L-Leucin bevorzugt ist, entsprechend können auch die entsprechenden D-Aminosäuren eingesetzt werden oder Mischungen der Aminosäuren, oder eine Dicarbonsäure, wie Adipinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure), oder auch eine Säure, wie $D[(CH_2)_nCOOH]_3$ mit $D = N, P$ und $n = 1$ bis 12, vorzugsweise 1, 2, 3, 4, 5, oder 6. Gleichfalls können die entsprechenden Anhydride, Ester oder Salze, beispielsweise Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, dieser Säuren eingesetzt werden.

[0041] Ferner können als eine Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung generell Ester und/oder Lactone, insbesondere der vorgenannten Säuren oder beispielsweise Triglyceride, wie sie in Fetten, Ölen vorkommen, insbesondere Neutralfette, oder auch Phosphoglyceride, wie Lecithin, Phosphatidylethanolamin, Phosphatidyinositol, Phosphatidylserin und/oder Diphosphatidylglycerin, eingesetzt werden. Neben natürlich vorkommenden pflanzlichen und tierischen Triglyceriden können auch synthetische Triglyceride eingesetzt werden.

[0042] Eine allgemeine Anforderung an die Vorläuferverbindung (Si-frei und/oder Si-enthaltend) ist, dass sie unter den Verfahrensbedingungen des Monosil- und/oder Sioplas-Prozesses hydrolysierbar ist und somit die freie organische Säure freisetzt. Die Hydrolyse sollte vorzugsweise erst im Vernetzungsschritt der Verfahren, insbesondere nach der Formgebung, beispielsweise mit dem Eintreten in das Wasserbad oder nach der Formgebung in Gegenwart von Feuchtigkeit eintreten. Zweckmäßig sind von den siliciumfreien Vorläuferverbindungen jene ausgenommen, die unter Hydrolyse in eine anorganische und eine organische Säure hydrolysiert werden. Als anorganische Säure wird vorliegend kein Silanol erfasst. Beispielsweise werden als siliciumfreie Vorläuferverbindungen keine Säurechloride oder generell keine entsprechenden Säurehalogenide der oben genannten organischen Säuren verstanden. Auch organische Säureperoxide sollen nicht als siliciumfreie Vorläuferverbindung aufgefasst werden.

[0043] Eine bevorzugte Zusammensetzung, die insbesondere zur Herstellung von Polymercompounds geeignet ist, enthält als Komponente c) mindestens einen Radikalbildner. Bevorzugte Radikalbildner sind organische Peroxide und/oder organische Perester oder Mischungen dieser, wie vorzugsweise tert.-Butylperoxyvalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, Dicumylperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di(2-tert.-butylperoxy-isopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexin(3), Di-tert.-amylperoxid, 1,3,5-Tris(2-tert.-butylperoxyisopropyl)benzol, 1-Phenyl-1-tert.-butylperoxyphthalid, alpha,alpha'-Bis(tert.-butylperoxy)-diisopropyl-benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxy-hexan, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan (TMCH). Zweckmäßig kann auch die Verwendung von n-Butyl-4,4-di(tert.-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-di(tert.-butylperoxy)butylat und/oder 3,3,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyclononan sein.

[0044] Des Weiteren kann die Zusammensetzung noch als Komponente d) mindestens einen Stabilisator und/oder weiteren Zusatzstoff und/oder Mischungen dieser enthalten. Als Stabilisator und/oder als weitere Zusatzstoffe können gegebenenfalls Metalldesaktivatoren, Verarbeitungshilfsmittel, anorganische oder organische Pigmente, Füllstoff, Trägermaterial, Haftvermittler eingesetzt werden. Dies sind beispielsweise Titandioxid (TiO_2), Talkum, Ton, Quarz, Kaolin, Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Bentonit, Montmorillonit, Glimmer (Muskovitglimmer), Calciumcarbonat (Kreide, Dolomit), Farben, Pigmente, Talkum, Ruß, SiO_2 , Fällungskieselsäure, pyrogene Kieselsäure, Aluminiumoxide, wie alpha- und/oder gamma-Aluminiumoxid, Aluminiumoxidhydroxide, Böhmit, Barit, Bariumsulfat, Kalk, Silikate, Aluminate, Aluminiumsilikate und/oder ZnO oder Mischungen dieser. Vorzugweise liegen die Trägermaterialien oder Zusatzstoffe, wie Pigmente, Füllstoffe, pulverförmig, partikulär, porös, quellbar oder gegebenenfalls schaumförmig vor.

[0045] Bevorzugte Metalldesaktivatoren sind beispielsweise N,N'-Bis(3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionyl)hydrazin sowie Tris-(2-tert.butyl-4-thio(-2'-methyl-4-hydroxy-5'-tert.butyl)phenyl-5-methyl)phenylphosphit.

[0046] Ferner kann die Zusammensetzung als weitere Komponente mindestens einen thermischen Stabilisator enthalten, beispielsweise Pentaerythryl-tetrakis (3-(3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl)propionat), Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat sowie 4,4'-Bis-(1,1-dimethylbenzyl)-diphenyla-

min.

[0047] Die Füllstoffe sind im Allgemeinen anorganisch oder mineralisch und können in vorteilhafter Weise verstärkend, streckend sowie flammhemmend sein. Sie tragen zumindest auf ihren Oberflächen Gruppen, die mit den Alkoxy-Gruppen der ungesättigten Organosilan/-mischungen reagieren können. Im Ergebnis kann dadurch das Siliciumatom mit der daran gebundenen funktionellen Gruppe auf der Oberfläche chemisch fixiert werden. Solche Gruppen auf der Oberfläche des Füllstoffs sind insbesondere Hydroxylgruppen.

[0048] Bevorzugte Füllstoffe sind dementsprechend Metallhydroxide mit stöchiometrischem Anteil oder, in ihren unterschiedlichen Entwässerungsstufen, mit substöchiometrischem Anteil an Hydroxylgruppen bis hin zu Oxiden mit vergleichsweise wenigen restlichen, aber durch DRIFT-IR-Spektroskopie nachweisbaren Hydroxylgruppen.

[0049] Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Aluminiumtrihydroxid (ATH), Aluminiumoxidhydroxid (AlO-OH.aq), Magnesiumdihydroxid (MDH), Brucit, Huntit, Hydromagnesit, Glimmer und Montmorillonit. Ferner können als Füllstoff Kalziumcarbonat, Talkum sowie Glasfasern eingesetzt werden. Des Weiteren können so genannte "char former", wie Ammoniumpolyphosphat, Stannate, Borste, Talk, oder solche in Kombination mit anderen Füllstoffen eingesetzt werden.

[0050] Als weitere Komponente e) kann die Zusammensetzung ein thermoplastisches Basispolymer, ein silangefropftes Basispolymer, ein silan-co-polymerisiertes Basispolymer und/oder Monomer und/oder Prepolymer dieser Basispolymere, oder auch Silan-Block-Co-Prepolymere oder Block-co-Prepolymere und/oder Mischungen dieser umfassen. Vorzugsweise ist das thermoplastische Basispolymer ein unpolares Polyolefin, wie Polyethylen, Polypropylen oder ein Polyvinylchlorid oder ein silangefropftes Polyolefin und/oder silan-co-polymerisiertes Polyolefin und/oder ein Co-Polymer aus einem oder mehreren Olefinen und einem oder mehreren Co-Monomeren, die polare Gruppen enthalten.

[0051] Das thermoplastische Basispolymer kann auch teilweise oder vollständig als Trägermaterial fungieren, beispielsweise in einem Masterbatch umfassend als Trägermaterial ein thermoplastisches Basispolymer oder ein Polymer und die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure und eine organofunktionelle Silanverbindung oder gemäß einer Alternative ein thermoplastisches Basispolymer oder ein Polymer und eine organofunktionelle Silanverbindung, insbesondere der Formel III und eine organische Säure.

[0052] Beispiele für silan-co-polymerisierte thermoplastische Basispolymere sind auch Ethylen-Silan Co-Polymere, beispielsweise Ethylen-Vinyltrimethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-Vinyltriethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-dimethoxyethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-gamma-trimethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-gamma-(meth)acryloxypropyltriethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-gamma-acryloxypropyltriethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-gamma-(meth)acryloxypropyltrimethoxysilan Co-Polymer, Ethylen-gamma-acryloxypropyltrimethoxysilan Co-Polymer und/oder Ethylen-triacetoxysilan Co-Polymer.

[0053] Als unpolare thermoplastische Basispolymere können Thermoplaste, wie insbesondere ein reiner PE-Typ, verwendet werden, beispielsweise PE-LD, PE-LLD, PE-HD, m-PE. Polare Gruppen tragende Basispolymere ergeben z. B. ein verbessertes Brandverhalten, d. h. geringere Entflammbarkeit und Rauchgasdichte, und erhöhen das Füllstoffaufnahmevermögen. Polare Gruppen sind z. B. Hydroxyl-, Nitril-, Carbonyl-, Carboxyl-, Acyl-, Acyloxy-, Carboalkoxygruppen oder Aminogruppen sowie Halogenatome, insbesondere Chloratome. Nicht polar sind olefinische Doppelbindungen oder C-C-Dreifachbindungen. Geeignete Polymere sind neben Polyvinylchlorid Co-Polymere aus einem oder mehreren Olefinen und einem oder mehreren Co-Monomeren, die polare Gruppen enthalten, z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäurebutylester, Acrylnitril. In den Copolymeren finden sich die polaren Gruppen, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 50 Mol-%, vorzugsweise von 5 bis 30 Mol-%, bezogen auf die Polyolefinbausteine. Besonders geeignete Basispolymere sind Ethylen-Vinylacetat-Copolymere (EVA). Beispielsweise enthält ein geeignetes handelsübliches Copolymer 19 Mol-% Vinylacetat- und 81 Mol-% Ethylenbausteine.

[0054] Besonders geeignete Basispolymere sind Polyethylen, Polypropylen, sowie entsprechend silanmodifizierte Polymere. So sind durch den Einsatz erfindungsgemäßer Zusammensetzungen oder Masterbatches (Master-Kit oder Polymer-Kit), insbesondere silan-gefropftes, silan-co-polymerisiertes und/oder silanvernetztes PE, PP, Polyolefincopolymer, EVA, EPDM, EPM in vorteilhafter Weise erhältlich. Die silan-gefropften Polymere können mit Füllstoffen gefüllt oder ungefüllt vorliegen und gegebenenfalls nach einer Formgebung, anschließend feuchtigkeitsvernetzt werden. Entsprechend verhält es sich mit den silan-co-polymerisierten, mit

Füllstoffen gefüllten oder ungefüllten Polymeren, die gegebenenfalls nach einer Formgebung, anschließend feuchtigkeitsvernetzt werden können.

[0055] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung eignet sich als Zusatz in einem Monosil-, Sioplas- und/oder in einem Co-Polymerisationsprozess bzw. -verfahren. Besonders geeignet wird der Silanhydrolyse- und/oder Silanolkondensationskatalysator erst wirksam, wenn zusätzlich Feuchte zugesetzt wird. Daher findet die endgültige Vernetzung des ungefüllten oder gefüllten Polymers im Allgemeinen nach bekannter Art im Wasserbad, im Dampfbad, oder aber durch Luftfeuchtigkeit bei Umgebungstemperaturen (so genanntes "ambient curing") statt.

[0056] Die Komponenten der Zusammensetzung, wie insbesondere die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure liegen zweckmäßig flüssig, vorzugsweise wachsartig, fest oder auf einem Trägermaterial gebunden vor, und/oder die organofunktionelle Silan-Verbindung kann flüssig, hochviskos, wachsartig, fest oder auf einem Trägermaterial gebunden vorliegen. Insbesondere ist die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure im Wesentlichen wachsartig oder fest, d. h. sie liegt im Wesentlichen in fester Phase vor, die amorphe oder kristalline Bereiche aufweisen kann. Durch diese Maßnahme kann die Vorläuferverbindung leicht wasserfrei aufbewahrt werden und leicht dosiert werden. Eine ungewünschte Hydrolyse und/oder Kondensation vor der Verwendung, insbesondere in einem Monosil-, Sioplas-Verfahren oder Co-Kondensationsverfahren kann unterbunden werden.

[0057] Um die Dosierbarkeit und gegebenenfalls Hydrolyseempfindlichkeit besser regulieren zu können kann die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure der allgemeinen Formel I und/oder II, die organofunktionelle Silan-Verbindung und gegebenenfalls der Radikalbildner auf einem Trägermaterial aufgebracht sein, wie es beispielsweise in EP 0 426 073 beschrieben ist.

[0058] Sofern die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung I und/oder II selbst fest ist, kann sie selbst als Trägermaterial eingesetzt werden, insbesondere für ein organofunktionelles Silan, beispielsweise zur Trägerung eines Silans der allgemeinen Formel III, beispielsweise von Vinyltriethoxysilan, Vinyltrimethoxysilan, Vinyltris-(methoxyethoxy)silan (VTMOEO), Vinyl-(co)Oligomere oder anderer flüssiger Silane der Formel III.

[0059] Als Trägermaterial eignet sich bevorzugt ein poröses Polymer, ausgewählt aus der Reihe Polypropylen, Polyolefine, Ethylen-Copolymer mit an Kohlenstoff armen Alkenen, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Polyethylen mit hoher Dichte, Polyethylen mit geringer Dichte oder lineares Polyethylen mit geringer Dichte. Wobei das poröse Polymer ein Porenvolumen von 30 bis 90% aufweisen kann und insbesondere granuliert oder in Pellet-Form eingesetzt werden kann.

[0060] Alternativ kann das Trägermaterial auch ein Füllstoff oder Zusatzstoff sein, insbesondere ein nanoskaliger Füllstoff. Bevorzugte Trägermaterialien, Füllstoffe oder Zusatzstoffe sind Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid, pyrogene Kieselsäure, gefällte Kieselsäure, Wollastonit, kalzinierte Varianten, chemisch und/oder physikalisch modifizierte, beispielsweise Kaolin, modifiziertes Kaolin, insbesondere gemahlen, exfolierende Werkstoffe, wie Schichtsilikate, vorzugsweise spezielle Kaoline, ein Calciumsilikat, ein Wachs, wie beispielsweise ein Polyolefinwachs auf Basis LDPE ("Low density Polyethylen"), oder ein Russ.

[0061] Das Trägermaterial kann die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung und/oder die Silan-Verbindung der Gruppe a) und/oder den Radikalbildner einkapseln oder physikalisch oder chemisch gebunden halten. Dabei ist es günstig, wenn das beladene oder unbeladene Trägermaterial quellbar ist, beispielsweise in eine Lösungsmittel. Üblicherweise liegt die Menge der Silankomponenten der Gruppe a) im Bereich von 0,01 Gew.-% bis 99,9 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 Gew.-% bis 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung umfassend das Trägermaterial, besonders bevorzugt als Masterbatch. Das Trägermaterial liegt daher in der Regel zu 99,99 bis 0,01 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung (ad 100 Gew.-%), vor.

[0062] Um die Dosierung der Zusammensetzung zu erleichtern und, um sie besser gegenüber vorzeitiger Hydrolyse zu schützen ist es besonders bevorzugt, wenn die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, die organofunktionelle Silan-Verbindung oder eine Mischung der beiden Verbindungen wachsartig, fest oder auf einem Trägermaterial gebunden vorliegt.

[0063] Im Einzelnen seien als bevorzugte Trägermaterialien erwähnt: ATH (Aluminiumtrihydroxid, $\text{Al}(\text{OH})_3$), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) oder pyrogene Kieselsäure, die im großtechnischen Maßstab durch kontinu-

ierliche Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid in einer Knallgasflamme hergestellt wird. Dabei wird das Siliciumtetrachlorid verdampft und reagiert anschließend innerhalb der Flamme mit dem aus der Knallgasreaktion stammenden Wasser spontan und quantitativ. Die pyrogene Kieselsäure ist eine amorphe Modifikation des Siliciumdioxids in Form eines lockeren, bläulichen Pulvers. Die Teilchengröße liegt üblicherweise im Bereich von wenigen Nanometern, die spezifische Oberfläche ist daher groß und beträgt im Allgemeinen 50 bis 600 m²/g. Die Aufnahme der Vinylalkoxysilane und/oder der Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung oder Mischungen dieser beruht dabei im Wesentlichen auf Adsorption. Fällungskieselsäuren werden im Allgemeinen aus Natrionwasserglas-Lösungen durch Neutralisation mit anorganischen Säuren unter kontrollierten Bedingungen hergestellt. Nach Abtrennung von der flüssigen Phase, Auswaschen und Trocknen wird das Rohprodukt feingemahlen, z. B. in Dampfstrahlmühlen. Auch Fällungskieselsäure ist ein weitgehendes amorphes Siliciumdioxid, das in der Regel eine spezifische Oberfläche von 50 bis 150 m²/g besitzt. Fällungskieselsäure weist im Gegensatz zur pyrogenen Kieselsäure eine gewisse Porosität auf, beispielsweise rd. 10 Vol.-%. Die Aufnahme der Vinylalkoxysilane und/oder der Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung oder Mischungen dieser kann daher sowohl durch Adsorption an der Oberfläche als auch durch Absorption in den Poren erfolgen. Calciumsilikat wird technisch im Allgemeinen durch Zusammenschmelzen von Quarz oder Kieselgur mit Calciumcarbonat bzw. -oxid oder durch Fällung von wässrigen Natriummetasilikat-Lösungen mit wasserlöslichen Calciumverbindungen hergestellt. Das sorgfältig getrocknete Produkt ist in der Regel porös und kann Wasser oder Öle bis zur fünffachen Gewichtsmenge aufnehmen.

[0064] Poröse Polyolefine, wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP) sowie Copolymere, wie Ethylen-Copolymere mit an Kohlenstoff armen Alkenen, beispielsweise Propen, Guten, Hexen, Octen, oder Ethylenvinylacetat (EVA), werden durch spezielle Polymerisationstechniken und -verfahren hergestellt. Die Teilchengrößen liegen im Allgemeinen zwischen 3 und < 1 mm, und die Porosität kann über 50 Vol.-% betragen, sodass die Produkte geeigneterweise große Mengen an ungesättigten Organosilan/-mischungen, beispielsweise der allgemeinen Formel III, und/oder der Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung oder Mischungen dieser, zu absorbieren vermögen, ohne ihre Freifliess-Eigenschaften zu verlieren.

[0065] Als Wachse eignen sich insbesondere Polyolefinwachse auf Basis von "low density Polyethylen" (LD-PE), vorzugsweise verzweigt, mit langen Seitenketten. Der Schmelz- und Erstarrungspunkt liegt in der Regel zwischen 90 und 120°C. Die Wachse lassen sich in der Regel in einer niedrigviskosen Schmelze gut mit den ungesättigten Organosilanen, wie Vinylalkoxysilan, und/oder der Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung oder Mischungen dieser vermengen. Die erstarrte Mischung ist im Allgemeinen hinreichend hart, sodass sie granuliert werden kann.

[0066] Ruß in seinen verschiedenen Handelsformen eignet sich z. B. zur Herstellung von schwarzen Kabelummantelungen.

[0067] Zur Herstellung der geträgerten Zusammensetzungen (dry-liquids) beispielsweise aus olefinischen Silancarboxylaten, wie Vinylsilancarboxylat der Myristinsäure oder Laurinsäure, und Trägermaterial, oder auch von Vinylsilanstearat und Trägermaterial oder eines Tetracarboxysilans und Vinylalkoxysilans mit Trägermaterial, stehen unter anderem folgende Methoden zur Verfügung:

Zu den bekanntesten Methoden gehört die Sprühtrocknung. Nachfolgend werden alternative Methoden näher erläutert: Mineralische Träger oder poröse Polymere werden in der Regel vorgewärmt, z. B. in einem Wärmeschrank auf 60°C, und in einen zylindrischen Behälter gegeben, der mit trockenem Stickstoff gespült und gefüllt wurde. Im Allgemeinen werden anschließend ein Vinylalkoxysilan und/oder Vinylcarboxysilan zugegeben und der Behälter in eine Rollvorrichtung gelegt, durch die er ca. 30 Minuten lang in Rotation versetzt wird. Nach dieser Zeit hat sich üblicherweise aus dem Trägerstoff und den flüssigen, hochviskos oder wachsartigen Alkoxysilan und/oder Carboxysilan ein rieselfähiges, oberflächlich trockenes Granulat gebildet, das zweckmäßig unter Stickstoff in lichtundurchlässigen Behältern gelagert wird. Alternativ kann man den erwärmten Trägerstoff in einen mit trockenem Stickstoff gespülten und gefüllten Mischer, z. B. einen Pflugschärmischer vom Typ LÖDIGE oder einen Propellermischer vom Typ HENSCHHEL, geben. Das Mischwerk kann nun in Betrieb genommen und das olefinische Alkoxysilan und/oder Carboxysilan, insbesondere der Formel I, oder Mischungen dieser nach Erreichen der maximalen Mischleistung über eine Düse eingesprüht werden. Nach beendeter Zugabe wird im Allgemeinen noch ca. 30 Minuten homogenisiert und danach das Produkt, z. B. mittels einer mit trockenem Stickstoff betriebenen pneumatischen Förderung, in lichtundurchlässige, mit Stickstoff gefüllte Behälter abgefüllt.

[0068] Wachs/Polyethylenwachs in pelletierter Form mit einem Schmelzpunkt von 90 bis 120°C oder höher kann in einem beheizbaren Gefäß mit Rührer, Rückflusskühler und Flüssigkeitszugabevorrichtung portionsweise aufgeschmolzen und im schmelzflüssigen Zustand gehalten werden. Während des gesamten Herstellpro-

zesses wird geeigneterweise trockener Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Über die Flüssigkeitszugabevorrichtung können nach und nach beispielsweise die flüssigen Vinylcarboxysilan/-mischungen in die Schmelze gegeben und durch intensives Rühren mit dem Wachs vermischt werden. In der Regel wird danach die Schmelze zum Erstarren in Formen abgelassen, und das erstarrte Produkt wird granuliert. Alternativ kann die Schmelze auf ein gekühltes Formband aufzutropfen gelassen werden, auf dem sie in gebrauchsfreundlicher Pastillenform erstarrt.

[0069] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Master-Kit, insbesondere umfassend eine vorstehend beschriebene Zusammensetzung, wobei das Master-Kit als Komponente-A

- 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% in der Komponente-A mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, insbesondere der allgemeinen Formel I und/oder II entsprechend vorstehender Definition, oder mindestens eine organische Säure oder eine, eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung, insbesondere nach vorstehender Definition, und ad 100 Gew.-% der Komponente-A ein Trägermaterial, oder
- in Alternativen zusätzlich einen Stabilisator einen Zusatzstoff oder Mischungen dieser ad 100 Gew.-% der Komponente-A enthält und

- gegebenenfalls als Komponente-B zu 60 bis 99,9 Gew.-% in der Komponente-B eine organofunktionelle Silan-Verbindung der Formel III, wobei b, a, B, R⁴ und R⁵ wie vorstehend definiert sind, sowie
- gegebenenfalls zu 0,05 bis 10 Gew.-% einen Radikalbildner und
- gegebenenfalls zu 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einen Stabilisator und/oder
- zu 0,05 bis 99,99 Gew.-% mindestens ein Trägermaterial, Stabilisator, Zusatzstoff oder Mischungen dieser, als weitere Zusatzstoffe kommen Füllstoffe, Additive; oder Mischungen dieser in Betracht, wobei die Mengenangaben insgesamt 100 Gew.-% in der Komponente-B ergeben. Geeignete Zusatzstoffe sind vorstehend beschrieben.

[0070] Als Trägermaterial kommen insbesondere die vorstehend genannten, wie PE, PP sowie weitere der oben genannten in Frage. Entsprechendes gilt für den Radikalbildner und den Stabilisator. Die Komponenten-A und -B liegen vorzugsweise in dem Master-Kit getrennt voneinander vor, wenn sie in zwei Verfahrensschritten eingesetzt werden sollen. Bei gleichzeitiger Verwendung können die beiden Komponenten-A und -B mit einander in einer physikalischen Mischung, beispielsweise als Pulver, Granulat, Pellets, oder auch gemeinsam formuliert in einer einzigen Formulierung, beispielsweise als Pellet oder Tablette vorliegen. Ein erfindungsgemäßes Master-batch umfasst ein Vinyltriethoxysilan, beispielsweise Vinyltrimethoxysilan, ein Peroxid sowie ein Verarbeitungshilfsmittel, sowie eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure gegebenenfalls mit einem Trägermaterial.

[0071] Ein bevorzugtes Master-Kit weist beispielsweise 2 Gew.-% einer organischen Säure, wie eine Fettsäure, insbesondere Myristinsäure oder Laurinsäure, auf einem polymeren Trägermaterial, wie PE-HD, auf, wobei PE-HD ad 100 Gew.-% mit 98 Gew.-% des Master-Kit (Komponente-A) vorliegt. Weitere Master-Kits umfassen als organische Säure, bevorzugt Behensäure, L-Leucin, Caprinsäure, Ölsäure, Laurinsäure und/oder Myristinsäure, gegebenenfalls in Mischung auf einem Trägermaterial, beispielsweise PE-HD.

[0072] Als Komponente-B kann vorzugsweise ein ungesättigtes Alkoxysilan, insbesondere der Formel III, oder daraus hergestellte oligomere Siloxane, bevorzugt Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan zusammen mit einem Radikalbildner und einem Stabilisator, gegebenenfalls mit weiteren Additiven vorliegen. Vorzugsweise auf einem Trägermaterial, beispielsweise als Granulat.

[0073] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, wie Granulaten, Fertigprodukten, Formkörpern, insbesondere von ungefüllten oder gefüllten Polymeren, indem ein Gemisch aus

- 1) thermoplastischem Basispolymer, insbesondere mit einer Komponente der Gruppe a) mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder einer organofunktionellen Silan-Verbindung und gegebenenfalls, insbesondere mit einer Komponente der Gruppe b) einer organischen Säure, einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung sowie einem Radikalbildner in einer Compoundierapparatur umgesetzt werden, insbesondere in Gegenwart von Feuchtigkeit, oder
- 2) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit a) einer organofunktionellen Silan-Verbindung sowie einem Radikalbildner, insbesondere zur Herstellung von silan-gepfropftem Polymer, umgesetzt werden und in einem nachfolgenden, insbesondere anschließendem, Schritt unter Zusatz mindestens einer

Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure und/oder einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung in Form gebracht wird und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder

3) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit a) mindestens einer olefinischen Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, insbesondere der allgemeinen Formeln I und/oder II mit $z = 1, 2$ oder 3 , sowie einem Radikalbildner umgesetzt werden und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung und/oder einer organischen Säure in Form gebracht wird und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder

4) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit a) einer organofunktionellen Silan-Verbindung sowie einem Radikalbildner umgesetzt werden, insbesondere zur Herstellung von silan-co-polymerisiertem Basispolymer, und in einem nachfolgenden, insbesondere unmittelbar oder lediglich nachfolgenden, Schritt unter Zusatz mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure und/oder einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung in Form gebracht wird und anschließend unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt.

[0074] Nach einem alternativen erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, wie Granulaten, Fertigprodukten, Formkörpern, insbesondere von ungefüllten oder gefüllten Polymeren, wird ein Gemisch aus

1) thermoplastischem Basispolymer mit der Komponente-B des Mater-Kits und der Komponente-A des vorstehend beschriebenen Master-Kits in einer Compoundierapparatur umgesetzt, gegebenenfalls zu einem gegebenen Zeitpunkt in Form gebracht und feuchtigkeitsvernetzt wird, oder

2) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit der Komponente-B des vorstehend beschriebenen Master-Kits umgesetzt wird und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz der Komponente-A eines vorstehend beschriebenen Master-Kits in Form gebracht und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder

3) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit der Komponente-B des Master-Kits, wie eingangs beschrieben, umgesetzt wird und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz der Komponente-A des Master-Kits in Form gebracht und anschließend unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt, insbesondere wird ein thermoplastisches Basispolymer mit der Komponente-B des Master-Kits gemischt, und zur Reaktion gebracht, anschließend granuliert und gegebenenfalls abfüllt bzw. verpackt beispielsweise als PEg (PE Granulat) in einem mit Aluminium beschichteten Beutel. In einem nachfolgenden Schritt wird die Komponente-A dem Granulat (PEg) zugesetzt, gemischt, gegebenenfalls in Form gebracht und währenddessen oder nachfolgend in Gegenwart von Feuchtigkeit vernetzt; oder

4) thermoplastischem Basispolymer mit der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung oder einem vorstehend beschriebenen Master-Kit in einem Monosil-Prozess umgesetzt, insbesondere eine der vorgenannten bevorzugten Zusammensetzungen, oder

5) thermoplastischem Basispolymer mit der vorstehend beschriebenen Zusammensetzung oder einem vorstehend beschriebenen Master-Kit in einem Sioplas-Prozess umgesetzt oder

6) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit einer vorstehend beschriebenen Zusammensetzung oder einem vorstehend beschriebenen Master-Kit in einem Co-Polymerisationsverfahren umgesetzt werden.

[0075] Gegenstand der Erfindung ist auch die Umsetzung eines Polymer-Kits, insbesondere nach Anspruch 15 in einem Monosil- oder Sioplas-Verfahren oder einem Co-Polymerisationsverfahren.

[0076] Entsprechend einer Ausführungsform der Erfindung wird die vorstehend beschriebene Zusammensetzung, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, und/oder das Master-Kit oder das Polymer-Kit bei der Herstellung silangepropfter, silan-co-polymerisierter und/oder vernetzter, insbesondere siloxanvernetzter, gefüllter oder ungefüllter Polymere verwendet.

[0077] Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der Zusammensetzung oder des Master-Kits oder des Polymer-Kits, insbesondere in einem Monosil, Sioplas oder Co-Polymerisations-Verfahren, zur Herstellung von gefüllten und/oder ungefüllten Polymercompounds, die vernetzt oder unvernetzt vorliegen können, und/oder vernetzten gefüllten und/oder ungefüllten Polymeren basierend auf thermoplastischen Basispolymeren. Vernetzung im Sinne der Erfindung bedeutet insbesondere die Bildung einer Si-O-Substrat Bindung oder Si-O-Füllstoff, Si-O-Trägermaterial oder Si-O-Si-Verbrückung, d. h. die Kondensation einer Si-OH-Gruppe mit einer kondensationsfähigen weiteren Gruppe eines Substates.

[0078] Bevorzugt ist die Verwendung zur Herstellung von silan-gepfropfter, silan-co-polymerisierter und/oder vernetzter, insbesondere siloxanvernetzter, gefüllter oder ungefüllter Polymere. Die vorgenannten Polymere können auch Block-Co-Polymere umfassen. Bevorzugt werden die Füllstoffe ebenfalls mit den Silicium enthaltenden Verbindungen vernetzt, insbesondere über eine Si-O-Füllstoff/Trägermaterial-Bindung. Als Füllstoffe kommen insbesondere die vorgenannten Füllstoffe oder Trägermaterialien in Betracht. In einigen der vorgenannten Verfahren werden bevorzugt die ungesättigten Fettsäuren eingesetzt. Daher werden teilweise keine üblichen organischen Säuren, wie Essigsäure, Ameisensäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid oder Stearinsäure eingesetzt

[0079] Das Verfahren nach Anspruch 10 Absatz 1) wird bevorzugt mit mindestens einem einfach ungesättigten Alkoxysilan entsprechend der Formel III durchgeführt oder einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, insbesondere der Formeln I und/oder III oder mit einer Mischung der genannten Verbindungen.

[0080] Bevorzugt werden als Silicium enthaltende Vorläuferverbindungen der allgemeinen Formeln I und/oder II Verbindungen mit R¹ einer Carbonyl-R³-Gruppe ausgewählt aus der Gruppe der natürlichen gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, insbesondere mit hydrophoben Kohlenwasserstoffresten mit 4 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit R³ gleich 11 bis 13 C-Atomen, besonders bevorzugt mit z gleich 0 oder 1. In Zusammensetzungen kann es bevorzugt sein ein einfach ungesättigtes Alkoxysilan zusammen mit einer Verbindung der Formel I und/oder II einzusetzen, mit z gleich 0, 1, 2 oder 3.

[0081] Bevorzugt werden als organische Säuren bei den thermoplastischen Basispolymeren, oder den silan-gepfropften und/oder silan-co-polymerisierten Basispolymeren, insbesondere nicht bei Polyvinylchloriden, Fettsäuren ausgewählt aus der Gruppe der natürlichen gesättigten und einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren, insbesondere mit hydrophoben Kohlenwasserstoffresten mit 4 bis 45 C-Atomen, insbesondere mit 6 bis 45 C-Atomen in R³, insbesondere mit 6 bis 22 C-Atomen, bevorzugt mit 8 bis 22 C-Atomen, besonders bevorzugt mit 6 bis 14 C-Atomen, insbesondere bevorzugt mit R³ gleich 11 bis 13 C-Atomen, besonders bevorzugt Myristinsäure und/oder Laurinsäure, eingesetzt. Alleine oder in Zusammensetzungen kann es bevorzugt sein, insbesondere in einem Einschnittverfahren, ein einfach oder mehrfach ungesättigtes Alkoxysilan mit a gleich 0 und ohne weiteres Alkylsilan einzusetzen.

[0082] Im Allgemeinen werden die erfindungsgemäß feuchtigkeitsvernetzten ungefüllten oder gefüllten Polymercompounds durch Mischen der jeweiligen Eduktkomponenten, entsprechend obigen Ausführungen der Verfahren in der Schmelze hergestellt, zweckmäßig unter Feuchtigkeitsausschluss. Dafür eignen sich in der Regel die üblichen heizbaren Homogenisierapparate, z. B. Knetter oder, vorteilhaft bei kontinuierlichem Betrieb, Buss-Co-Knetter oder Doppelschneckenextruder. Alternativ dazu kann auch ein Einwellenextruder verwendet werden. Die Komponenten können dabei, jeweils für sich oder in Teilmischungen, in dem vorgegebenen Mengenverhältnis laufend dem auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts des thermoplastischen Basispolymers erhitzten Extruder zugeführt werden. Zweckmäßig wird die Temperatur zum Schneckenende hin ansteigen, um eine niedrigere Viskosität einzustellen und dadurch eine innige Durchmischung zu ermöglichen. Die Extrudate werden zweckmäßigerweise noch flüssig einer Vorrichtung zur Formung von Granulaten oder Formkörpern, wie Rohren, zugeführt. Die endgültige Vernetzung des ungefüllten oder gefüllten Polymers findet im Allgemeinen nach bekannter Art im Wasserbad, im Dampfbad, oder aber durch Luftfeuchtigkeit bei Umgebungstemperaturen (so genanntes "ambient curing") statt.

[0083] In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mindestens ein Stabilisator und/oder mindestens ein weiterer Zusatzstoff, entsprechend den obigen Ausführungen, vor und/oder während des Verfahrens und/oder eines Verfahrensschrittes zugesetzt werden.

[0084] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Polymer, beispielsweise ein vernetztes, gefülltes oder vernetztes ungefülltes Polymer; ein Polymercompound, wie ein Kabelcompound, Flammenschutzkabel, beispielsweise gefüllt mit Mg(OH)₂, Al(OH)₃ oder exfolierenden Werkstoffen, wie Schichtsilikaten; ein gefüllter Kunststoff, ein ungefüllter Kunststoff, Formkörper und/oder Artikel erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, insbesondere nach einem der Ansprüche 10 bis 12. Entsprechende Formkörper und/oder Artikel sind Kabel, Rohre, wie Trinkwasserleitungen, oder Artikel, die im Lebensmittelbereich oder im Bereich von Hygieneartikeln, im Bereich der Medizintechnik, beispielsweise als medizinisches Instrument oder Teil eines medizinischen Instrumentes, Braunüle, Trokar, Stent, Clot-Retriever, Gefäßprothese, als Bauteil an einem Katheter, um nur einige zu nennen, eingesetzt werden können.

[0085] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Polymer-Kit umfassend die vorstehend beschriebene Zusammensetzung, insbesondere die Komponenten der Gruppe a), b), c) und/oder d) sowie, insbesondere davon getrennt, als weitere Komponenten die Komponente e) ein thermoplastisches Basispolymer, beispielsweise ein silangepropftes Basispolymer, silan-co-polymerisiertes Basispolymer oder ein Monomer oder Prepolymer des Basispolymers und/oder Mischungen dieser. Die Komponenten der Gruppe a), b), c) und/oder d) können jeweils getrennt oder als Mischung auf Füllstoffen oder mineralischen Trägermaterialien, beispielsweise den vorgenannten Trägermaterialien, oder auch auf Kohlenstoff, wie Aktivkohle oder Carbonblack, geträgert in dem Polymer-Kit vorliegen.

[0086] Ein alternatives Polymer-Kit umfassend das vorstehend beschriebene Master-Kit sowie als weitere Komponenten ein thermoplastisches Basispolymer, beispielsweise ein silangepropftes Basispolymer, silan-co-polymerisiertes Basispolymer, oder ein Monomer oder Prepolymer des Basispolymers und/oder Mischungen dieser.

[0087] Ein Beispiel für ein Polymer-Kit ist: 63,5 Gew.-% PE-HD, 1,5 Gew.-% Myristinsäure, 5 Gew.-% Irganox 1010 (Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) und 30 Gew.-% Farbpigment Printex alpha.

[0088] Bei Einstufenverfahren, wie Monosil-Verfahren, werden das Polymer und die, die Vernetzung initiiierende Zusammensetzung, das Master-Kit oder in einer Alternative nur das Polymer-Kit, in den Extruder gegeben und die resultierende Masse in einem Schritt zum Endprodukt verarbeitet. Als erfindungsgemäße Zusammensetzung wird geeigneterweise eine Zusammensetzung eingesetzt, umfassend eine organofunktionelle Silan-Verbindung, insbesondere der Formel III, einen Radikalbildner, sowie eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure oder eine organische Säure und gegebenenfalls einen Stabilisator.

[0089] Für die Herstellung gefüllter Kunststoffe wird der anorganische Füllstoff meist dem Aufbereitungsaggregat direkt zugeführt und mit dem Polymer zum Endprodukt verarbeitet. Optional kann der Füllstoff auch zu einem späteren Zeitpunkt in das Aggregat eingeführt werden, z. B. beim Zweischnecken-Extruder oder Co-Knetter. Das unter Einsatz der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder des erfindungsgemäßen Master-Kits erzeugte Pflöppolymerisat ermöglicht eine deutliche Verbesserung der Kompatibilität von unpolarem Polymer und polarem Füllstoff, wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid.

[0090] Daneben besteht die Möglichkeit, separat ein Pflöppolymerisat, insbesondere Sioplas-Material, herzustellen, gegebenenfalls zu granulieren, abzapacken, insbesondere feuchtigkeitsgeschützt, zu lagern und dieses dann als Basismaterial an einen Weiterverarbeiter, beispielsweise einen Kabelproduzenten oder Rohrhersteller, zu liefern, der seinerseits durch Einarbeitung von Füllstoffen gefüllte Kunststoffendprodukte herstellt.

[0091] Die folgenden Beispiele erläutern die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, das Master-Kit, das Polymer-Kit und die erfindungsgemäßen Verfahren näher, ohne die Erfindung auf diese Beispiele zu beschränken.

A) Herstellung von Alkyl-, Alkenyltricarboxylsilan oder Tetracarboxylsilan

Allgemeine Beispiele:

a) Zur Herstellung von Alkenyltricarboxylsilan wird 1 mol eines Alkenyltrichlorsilans, bzw. allgemein ein Alkenyltrihalogenasilan, mit 3 mol oder einem Überschuss der organischen mono-Carbonsäure direkt umgesetzt oder in einem inerten Lösemittel, insbesondere bei erhöhter Temperatur, umgesetzt.

b) Zur Herstellung eines Alkyltricarboxylsilans wird entsprechend 1 mol eines Alkyltrichlorsilans mit 3 mol oder einem Überschuss einer organischen mono-Carbonsäure direkt umgesetzt oder in einem inerten Lösemittel umgesetzt. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zur Siedetemperatur des Lösemittels oder um die Schmelztemperatur der organischen Fettsäure bzw. der organischen Säure.

c) Zur Herstellung von Tetracarboxylsilanen wird 1 mol Tetrahalogenasilan, insbesondere Tetrachlorsilan oder Tetrabromsilan, mit 4 mol oder einem Überschuss mindestens einer mono-Carbonsäure, beispielsweise einer Fettsäure oder Fettsäuremischung umgesetzt. Die Umsetzung kann direkt durch Aufschmelzen oder in einem inerten Lösemittel, vorzugsweise bei erhöhter Temperatur, erfolgen.

Beispiel 1

Herstellung von Vinyltristearylsilan

[0092] Reaktion von 1 mol Vinyltrichlorsilan mit 3 mol Stearinsäure in Toluol als Lösungsmittel: 50 g Stearinsäure (50,1 g) wurden mit 150,0 g Toluol in einem Kolben vorgelegt. Nach leichtem Erwärmen löst sich der Feststoff auf. Nach dem Abkühlen bildete sich eine trübe, hochviskose Masse, die sich beim erneuten Aufwärmen wieder in eine klare Flüssigkeit zurückbildet. Das Ölbad wurde bei Versuchsbeginn auf 95°C eingestellt, nach ca. 20 min Mischzeit lag eine klare Flüssigkeit vor. Anschließend wurden 9,01 g Vinyltrichlorsilan zügig mit einer Pipette zugetropft. Etwa 10 min später lag eine klare Flüssigkeit vor und die Öltemperatur wurde auf 150°C eingestellt. Nach circa weiteren 3 h nach Versuchsbeginn wurde unter Inertgasatmosphäre abgekühlt. Die Aufarbeitung erfolgte durch destillative Entfernung des Toluols. Erhalten wurde weißer Feststoff, der im geschmolzenen Zustand ölig und gelblich aussieht. Zur weiteren Reinigung kann der Feststoff erneut im Rotationsverdampfer behandelt werden, beispielsweise über einen längeren Zeitpunkt (3–5 h) bei einer Ölbadtemperatur von ca. 90°C und ein Vakuum < 1 mbar. Der Feststoff wurde über NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si) als Vinyltrichlorsilan charakterisiert.

Beispiel 2

Herstellung von Vinyltridecansäure

[0093] Reaktion von 1 mol Vinyltrichlorsilan mit 3 mol Caprinsäure in Toluol als Lösungsmittel: 60,0 g Caprinsäure (Decansäure) wurden mit 143,6 g Toluol in einem Kolben vorgelegt. Bei Versuchsbeginn wurde das Ölbad auf 80°C eingestellt und bei einer Sumpftemperatur von ca. 55°C das Vinyltrichlorsilan langsam zugetropft (ca. 0,5 h für 19,1 g). Nach ca. 45 min wurde die Öltemperatur auf 150°C erhöht. Nach ca. weiteren 2 h Reaktionszeit wurde das Ölbad abgestellt, wobei das Rühren, die Wasserkühlung und die Stickstoffüberlagerung bis zur vollständigen Abkühlung fortgesetzt wurden. Die klare Flüssigkeit wurde in einen Einhalskolben umgefüllt und per Rotationsverdampfer das Toluol abgezogen. Als Ölbadtemperatur wurden ca. 80°C eingestellt. Das Vakuum wurde schrittweise auf < 1 mbar eingestellt. Das Produkt war eine klare Flüssigkeit. Die Flüssigkeit wurde über NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si) als Vinyltricaprylsilan charakterisiert.

Beispiel 3

Herstellung von Hexadecyltricaprylsilan

[0094] Reaktion von 1 mol Dynasytan[®] 9016 (Hexadecyltrichlorsilan) mit 3 mol Caprinsäure in Toluol als Lösungsmittel: 73,1 g Caprinsäure (Decansäure) wurden mit 156,2 g Toluol in einem Kolben vorgelegt. Bei Versuchsbeginn wurde das Ölbad auf 95°C eingestellt und 50,8 g Dynasytan[®] 9016 über etwa 25 Minuten zugetropft. Nach ca. 30 min wurde die Öltemperatur auf 150°C erhöht. Nach ca. 1,5 h Rückfluss wurde der Versuch beendet. Der klaren Flüssigkeit wurde per Rotationsverdampfer das Toluol abgezogen. Als Ölbadtemperatur wurden ca. 80°C eingestellt. Das Vakuum wurde schrittweise auf < 1 mbar eingestellt. Das Produkt war eine ölig gelbe Flüssigkeit mit leicht stechendem Geruch. Die Flüssigkeit wurde über NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si) im Wesentlichen als Hexadecyltricaprylsilan charakterisiert.

Beispiel 4

Herstellung von Vinyltripalmitylsilan

[0095] Reaktion von 1 mol Vinyltrichlorsilan mit 3 mol Palmitinsäure in Toluol als Lösungsmittel: 102,5 g Palmitinsäure wurden mit 157,0 g Toluol in einem Kolben vorgelegt. Bei Versuchsbeginn wurde das Ölbad auf 92°C eingestellt und das 22,0 g Vinyltrichlorsilan langsam über etwa 15 Minuten zugetropft. Nach ca. 70 min wurde die Öltemperatur auf 150°C erhöht. Es wurde circa 4 h unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Toluol abdestilliert. Als Ölbadtemperatur wurden ca. 80°C eingestellt und das Vakuum schrittweise auf 2 mbar eingestellt. Nach dem Abkühlen des Produktes ergab sich ein weißer, wiederaufschmelzbarer Feststoff. Der Feststoff konnte über NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si) als Vinyltripalmitylsilan charakterisiert werden.

Beispiel 5

Herstellung von Chlorpropyltripalmitylsilan

[0096] Reaktion von 1 mol CPTCS (Chlorpropyltrichlorsilan) mit 3 mol Palmitinsäure in Toluol als Lösungsmittel: 40,01 g Palmitinsäure wurden im Dreihalskolben vorgelegt und das Ölbad aufgeheizt. Nachdem die gesamte Palmitinsäure aufgelöst war, wurden 11,03 g des CPTCS (Reinheit von 99,89% (GC/WLD)) innerhalb von ca. 10 min zugetropft. Abschließend wurde die Temperatur auf 130°C erhöht. Nach ca. 3,5 h wurde keine Gasaktivität in einer angeschlossenen Gaswaschflasche mehr beobachtet und die Synthese beendet. Das Toluol wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde der Feststoff erneut aufgeschmolzen und bei einer Ölbadtemperatur von ca. 90°C und einem Vakuum von < 1 mbar gerührt. Nach ca. 4,5 h wurden keine Gasblasen mehr festgestellt. Der Feststoff wurde per NMR (¹H, ¹³C, ²⁹Si) als Chlorpropyltripalmitylsilan charakterisiert.

Beispiel 6

Herstellung von Propyltrimyristylsilan

[0097] Reaktion von 1 mol PTCS (Propyltrichlorsilan, 98,8% Reinheit) mit 3 mol Myristinsäure in Toluol als Lösungsmittel. Die Umsetzung erfolgte analog den vorgenannten Beispielen. Das Reaktionsprodukt konnte als Propyltrimyristylsilan charakterisiert werden.

Beispiel 7

Herstellung von Vinyltrimyristylsilan

[0098] Umsetzung Dynasytan® VTC mit Myristinsäure: 40,5 g Myristinsäure und 130 g Toluol werden in den Reaktionskolben vorgelegt, vermischt und auf ca. 60°C erwärmt. Mittels Tropftrichter wird innerhalb 15 min 9,5 g Dynasytan® VTC zugetropft. Bei Zugabe erhöht sich die Temperatur im Kolben um ca. 10°C. Nach der Zugabe wird 15 Minuten nachgerührt und danach die Temperatur des Ölbad auf 150°C erhöht. Während des Nachrührens ist eine Gasentwicklung (HCL-Gas) zu beobachten. Es wurde solange nachgerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war (Gasabgangshahn) und 3 h nachgerührt. Nach Abkühlen des Ansatzes wird nicht umgesetztes Dynasytan® VTC, Toluol bei ca. 80°C und unter vermindertem Druck (0,5 mbar) abdestilliert. Das im Reaktionskolben verbleibende Produkt wird über Nacht im Kolben mit N₂-Überlagerung gelagert und dann ohne weitere Aufarbeitung abgefüllt. Das Produkt wird später fest. Es wurden etwa 44,27 g Rohprodukt erhalten.

Beispiel 8

Herstellung von Propyltrimyristylsilan

[0099] Umsetzung Dynasytan® PTCS mit Myristinsäure: 40,5 g Myristinsäure und 150 g Toluol werden in den Reaktionskolben vorgelegt, vermischt und auf ca. 60°C erwärmt. Mittels Tropftrichter wird innerhalb 15 Minuten Dynasytan® PTCS zugetropft. Bei Zugabe erhöht sich die Temperatur im Kolben um ca. 10°C. Nach der Zugabe wird die Temperatur des Ölbad auf 150°C erhöht und 3 h nachgerührt. Während des Nachrührens ist eine Gasentwicklung, HCL-Gas, zu beobachten. Es wurde solange nachgerührt bis keine Gasentwicklung mehr am Gasabgangshahn zu beobachten war. Nach Abkühlen des Ansatzes wird nicht umgesetztes Dynasytan® PTCS, Toluol bei circa 80°C und unter vermindertem Druck (0,5 mbar) abdestilliert. Das Produkt wird unter Inertgas aufbewahrt und wurde fest. Es wurden etwa 44,0 g Rohprodukt erhalten.

B) Vernetzungsbeispiele:

Dynasytan® SILFIN 24 (Vinyltrimethoxy (VTMO), Peroxid und Verarbeitungshilfsmittel)

Beispiel 9

Pfpfen PE-HD Dynasytan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0100] Pfpfen von 95 Gew.-% PE-HD Dynasytan® SILFIN 24 mit 5 Gew.-% Masterbatch, Vernetzung bei 80°C im Wasserbad. Im Masterbatch waren 2 Gew.-% Katalysator enthalten.

Tabelle 1: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Behensäure	17	36	53
Tryptophan	9	18	34
L-Phenylalanine	16	26	39
L-Leucine	1	30	46
Blindwert	13	16	34
Caprylsäure	25	37	49
Oleinsäure	22	42	52
Caprinsäure	23	36	44
Stearinsäure	24	44	56
Palmitinsäure	25	39	53
Myristinsäure	23	37	49
Laurinsäure	31	37	48

[0101] Alle getesteten Fettsäuren und Aminosäuren beschleunigen eine Vernetzungsreaktion im silanmodifizierten Polymer.

Beispiel 10

Pfropfen PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0102] Wie Beispiel 9 nur mit 0,2 Gew.-% Katalysator-Gehalt im Masterbatch.

Tabelle 2: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	1,00	11	25,37
Stearinsäure	34	54,08	62,35
Palmitinsäure	29	48,60	62,43

Beispiel 11

Pfropfen PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0103] Wie Beispiel 9 nur mit 0,5 Gew.-% Katalysator-Gehalt im Masterbatch.

Tabelle 3: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	1	11	25
Caprinsäure	39	60	60
Caprylsäure	39	60	61
Myristinsäure	38	59	64
Behensäure	37	58	64
Stearinsäure	37	61	66
Oleinsäure	49	62	65
Palmitinsäure	48	63	66
Tegokat 216 (DOTL)	67	70	69

Beispiel 12

Pfpfen PE-HD Dynasytan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0104] Wie Beispiel 9 nur mit 1,0 Gew.-% Katalysator-Gehalt im Masterbatch.

Tabelle 4: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	12,51	16,43	33,60
Behensäure	16,64	35,71	52,97
Stearinsäure	24,17	43,86	55,72
Oleinsäure	22,38	41,78	52,37
Palmitinsäure	24,78	38,82	53,19
Myristinsäure	23,08	37,40	48,97
Caprinsäure	22,91	35,79	44,18
Tegokat 216 (DOTL)	44,12	61,37	65,79
Caprylsäure	24,87	37,40	49,26

Beispiel 13

Pfpfen PE-HD Dynasytan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0105] Silangefropftes PE-HD wird mit Myristinsäure in unterschiedlichen Dosierungen umgesetzt.

Tabelle 5: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte, 1,2 phr Dynasylan® SILFIN 24

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	0	0	26
0,2 Gew.-% Myristinsäure	29	60	70
0,075 Gew.-% DOTL	40	70	73
0,5 Gew.-% Myristinsäure	33	68	75
1,0 Gew.-% Myristinsäure	47	72	76

Beispiel 14

Pfropfen PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0106] Silangepfropftes PE-HD wird mit Myristinsäure in unterschiedlichen Dosierungen umgesetzt.

Tabelle 6: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte, 1,4 phr Dynasylan® SILFIN 24

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	-0,37	0,73	29,72
0,2 Gew.-% Myristinsäure	21,46	58,79	70,39
0,075 Gew.-% DOTL	38,97	70,97	75,19
0,5 Gew.-% Myristinsäure	21,46	58,79	70,39
1,0 Gew.-% Myristinsäure	37,69	70,16	76,02

Beispiel 15

Pfropfen PE-HD Dynasylan® SILFIN 24 mit Masterbatch

[0107] Silangepfropftes PE-HD wird mit Myristinsäure in unterschiedlichen Dosierungen umgesetzt.

Tabelle 7: Übersicht Einsatzstoffe und Gelgehalte, 1,6 phr Dynasylan® SILFIN 24

Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert	0	2	35
0,2 Gew.-% Myristinsäure	27	65	73
0,075 Gew.-% DOTL	44	73	78
0,5 Gew.-% Myristinsäure	36	71	76
1,0 Gew.-%	56	77	78
Katalysator	Gel [%] 0 h	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Myristinsäure			

[0108] Die vorstehenden Versuche belegen, dass mit Myristinsäure vergleichbare Gelgehalte wie mit DOTL erzielt werden. Bei Verwendung von Myristinsäure werden bei den vernetzten Produkten selbst bei hohen Konzentrationen an Myristinsäure keine bis wenige Ausblühungen beobachtet.

[0109] Für die vorstehenden Beispiele 12 bis 15 wurden als Katalysator: 0,2, 0,5 und 1,0 Gew.-% an Katalysator-Gehalt (Myristinsäure), 0,075 Gew.-% DOTL (Standardmasterbatch) gegen einen Blindwert gemessen. Dazu wurde gepropftes PE-HD mit 1,2; 1,4 und 1,6 phr Dynasylan® SILFIN 24 hergestellt. Das silangepropfte PE wurde mit jeweils 5 Gew.-% des Katalysatormasterbatches gemischt und im Knetter verarbeitet. Die Verarbeitung erfolgte auf einem HAAKE Laborknetter, anschließend wurden bei 200°C Platten gepresst und im Wasserbad bei 80°C vernetzt.

Verarbeitungsparameter:

Knetter, Einfülltrichter, Bandwerkzeug, Bandabzug; gefüllte Einzugszone,
Drehzahl: 30 rpm,
Temperaturprofil: 140°C/3 min; 2 min auf 210°C; 210°C/5 min
Vernetzungszeit: 0 h, 4 h und 22 h

Beispiel 16

Schritt A – Pfpfen von PE-HD MG9641S von Borealis mit Dynasylan® SILFIN 24 Mischungen

[0110] Die Pfpfung erfolgte auf dem Doppelschnecken-Extruder (ZE 25) von Berstorff. In den Versuchen wurden Stränge hergestellt. Dem PE wurde die Vernetzerzubereitung jeweils 1 h lang aufgetrommelt, wobei es vorher ca. 1 h lang bei 70°C vorgetrocknet wurde. Die gepropften Stränge wurden nach der Extrusion granuliert. Die Granulate wurden direkt nach der Granulierung in mit einer Aluminiumschicht beschichteten Tüten abgepackt und eingeschweißt. Vor dem Einschweißen wurden die Granulate mit Stickstoff überlagert.

Verarbeitungsparameter der Pfpfungsreaktion auf der ZE 25
Temperaturprofil: -/150/160/200/200/210/210/210°C,
Drehzahl: ca. 100 U/min, Zugabe: 1,5 phr Dynasylan® SILFIN 24

Schritt B – Verarbeitung für die Vernetzungsstudie

[0111] Das silangepropfte Polyethylen wurde in einem Laborknetter (Fa. Thermo HAAKE, 70 cm³) mit dem jeweiligen Katalysator geknetet (Temperaturprofil: 140°C/3 min; 2 min auf 210°C; 210°C/5 min, Kneterdrehzahl: 30 rpm). Anschließend wurde die Mischung bei 200°C zu Platten gepresst. Die Vernetzung erfolgte in einem Wasserbad bei 80°C vernetzt (4 h). Es wurden die Gelgehalte der vernetzten Platten bestimmt (8 h, p-Xylol, Soxhlett-Extraktion).

- 1) Screening mit verschiedenen Fettsäuren als Katalysator bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% im Vergleich zum Zinn-Katalysator

[0112]

Tabelle 8: Gelgehalte der Studie mit verschiedenen Fettsäuren als Katalysator im Vergleich zu einem Zinn-Katalysator

Katalysator	Gel [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Bemerkungen
Ohne Katalysator	11	
Caprylsäure	60	Starker, stechender Geruch
Myristinsäure	59	
Stearinsäure	61	Wachsartige Ausblühungen bzw. Ausschwitzten an Probeoberfläche
Palmitinsäure	63	Wachsartige Ausblühungen bzw. Ausschwitzten an Probeoberfläche
Di-Octyl-Zinn-di-laurat	70	

2) Screening mit Fettsäuren, Vorläuferverbindungen der Fettsäuren und Aminosäuren

[0113] Es wurden jeweils 95 Gew.-% silangepropftes PE mit 5 Gew.-% Katalysatormasterbatch, wobei der Katalysatormasterbatch zu 98 Gew.-% PE-HD und zu 2 Gew.-% Katalysator (organische Säure) aufwies. Die Ergebnisse können der Tabelle 9 entnommen werden.

Tabelle 9: Gelgehalte der Studie mit verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Gel [%] 22 h bei 80°C Wasserbad	Katalysatortyp
Ohne Katalysator	34	-
Magnesiumstearat	37	Organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung der Fettsäure
L-Leucine	46	Aminosäure
Hexadecyl-tri-Palmitinsäuresilan	49	Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer Fettsäure
Behensäure	53	Fettsäure
Tegokat 216 (DOTL)	66	Zinnkatalysator

Beispiel 17

a) Pfpfen von PE-HD MG9641S von Borealis mit den Dynasytan® SILFIN 24

[0114] Die Pfpfung erfolgte auf dem Extruder ZE 25 von Berstorff. Dem PE wurde die Vernetzerzubereitung jeweils 1 h lang aufgetrommelt, wobei es vorher ca. 1 h lang bei 70°C vorgetrocknet wurde. Die gepfpften Stränge wurden nach der Extrusion granuliert. Die Granulate wurden direkt nach der Granulierung in Polyethylen-Alluminium-Polyethylen-Umverpackungen abgepackt und eingeschweißt. Vor dem Einschweißen wurden die Granulate mit Stickstoff überlagert.

Verarbeitungsparameter der Pfpfungsreaktion auf der ZE 25

Temperaturprofil: -/150/160/200/200/210/210/210°C,

Drehzahl: ca. 100 U/min,

Zugabe: 1,5 phr Dynasytan® SILFIN 24 (CS/V039/08)

b) Knetungen

[0115] Zur Herstellung des Masterbatches werden einem HAAKE Laborknetter 49,0 g PE mit 1,0 g Katalysator geknetet, organische Säure oder Silicium enthaltende Vorläuferverbindung.

Verarbeitungsparameter:

Knetter, Einfüllrichter, Bandwerkzeug, Bandabzug; gefüllte Einzugszone,
Drehzahl: 30 rpm,
Temperaturprofil: 200°C/5 min

c) Herstellung Mischung aus 95 Gew.-% PE-HD Silfin 24 mit 5 Gew.-% Masterbatch

[0116] Eine Mischung aus 95 Gew.-% PE-HD Silfin 24 werden mit 5 Gew.-% des Masterbatches, der den Katalysator aufweist, hergestellt. Die Verarbeitung erfolgte auf einem HAAKE Laborknetter. Eine Mischung aus 95 Gew.-% PE-HD Silfin 24 Mischung mit 5 Gew.-% Masterbatch werden geknetet, anschließend bei 200°C zu Platten gepresst und zuletzt im Wasserbad bei 80°C vernetzt.

Verarbeitungsparameter:

Knetter, Einfüllrichter, Bandwerkzeug, Bandabzug; gefüllte Einzugszone,
Drehzahl: 30 rpm,
Temperaturprofil: 140°C/3 min; 2 min auf 210°C; 210°C/5 min
Vernetzungszeit: 0 h, 4 h und 22 h

Beispiel 18

Vernetzung von silangefropftem PE-HD

[0117] Im HAAKE-Messknetter wurde Polyethylen mit verschiedenen Vinylsilanen unter Zugabe von Peroxid chemisch modifiziert (gefropft, Drehzahl: 30 1/min, TempProfil: 3 min bei 140°C, 2 min von 140°C auf 200°C, 10 min 200°C). Nach Abschluss der Pfropfreaktion wurde Aluminiumtrihydroxid (ATH) als Wasserspender in den Knetter gegeben. Es wurde getestet, ob eine Nachvernetzung über eine starke Drehmomentserhöhung nachgewiesen werden kann. Folgende Mischungen wurden verwendet:

Tabelle 10: Versuchsansätze

	Dynasylan® VTMO	Vinyl-tri-Palmitinsäure-Silan	Vinyl-tri-Caprinsäure-Silan
BCUP (tert-Butylcumylperoxid)	~0,1 g	~0,14 g	~0,1
Silan enthaltende Verbindung	~0,55 g	~1,1 g	~1,3
PE-HD	50 g		
ATH	2 g		

[0118] Beide Versuche mit Vinyl-tri-carboxysilanen zeigten nach Zugabe des ATH eine starke Drehmomentzunahme. Die Zunahme war erheblich stärker als beim Vinyltrimethoxysilan. Hierüber wird auf eine stärkere Vernetzungsreaktion geschlossen.

Beispiel 19

Vernetzung von PE-HD – Vergleich von Vinyl-Tri-Palmitinsäure-Silan mit Dunasylan® SILFIN 06

[0119] Für diese Untersuchung wurden dem PE-HD Pulver die einzelnen Vernetzungszubereitungen beigegeben und im Kneten (Drehzahl: 35 1/min, TProfil: 2 min bei 150°C, in 3 min von 150 auf 210°C, 5 min bei 210°C) verarbeitet. In Tabelle 11 sind die Rezepturen aufgelistet:

Tabelle 11: Rezeptur

	Vinyl-tri-Palmitinsäuresilan
DCUP (Dicumylperoxid)	0,025 g
Silan enthaltende Verbindung	1,5 g
PE-HD	50 g

[0120] Die geknetete Probe wurde zu einer Platte gepresst und anschließend im Wasserbad bei 80°C vernetzt. Es wurde der Gelgehalt der vernetzten Proben nach verschiedenen Lagerzeiten gemessen.

Tabelle 12: Gelgehalte der vernetzten Proben –

Vernetzungsdauer Wasserbad, 80°C	Gelgehalt Vinyl-tri-Palmitinsäure-Silan [%]
0,5 h	32
1 h	32
2 h	31
4 h	33
24 h	31

Beispiel 20

Master-Kit (Masterbatch)

[0121] Die hergestellten Carboxy-Silane wurden als Katalysatoren im Sioplas-Verfahren eingesetzt. Dazu wurden 95 Gew.-% eines mit Dynasytan® SILFIN 24 gepfropften Polyethylens mit 5 Gew.-% des erfindungsgemäßen Katalysatorkonzentrats (Kat-MB) geknetet. Zunächst ist ein Masterbatch mit 1 g des jeweiligen Katalysators und 49 g PE-HD im Knetter hergestellt worden (Temp.-Profil: 5 min bei 200°C). Von diesem wurden dann 2,5 g zusammen mit 47,5 g des extrudierten Dynasytan® SILFIN 24 PE-HD geknetet (Temp.-Profil: 3 min bei 140°C, von 140°C auf 210°C in 2 min, 5 min bei 210°C) und anschließend bei 200°C zu Platten gepresst und zuletzt im Wasserbad bei 80°C vernetzt. Das Kat-MB beinhaltete jeweils 2 Gew.-% des jeweiligen Katalysators, insbesondere der Vinyltricarboxylsilane oder Fettsäuren. Verglichen wurden die Ergebnisse mit einem Ansatz ohne Katalysator. Die Platten wurden im Wasserbad bei 80°C vernetzt. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse dieser Vernetzungsstudie dargestellt.

Tabelle 13: Übersicht der Katalysatorstudie im Sioplas Verfahren

Katalysator/Versuchsnummer	Gelgehalt [%] unvernetzt	Gelgehalt [%] 4 h bei 80°C Wasserbad	Gelgehalt [%] 22 h bei 80°C Wasserbad
Blindwert – kein Kat.	13	16	34
Vinyl-tri-Palmitinsäure-Silan	17	33	46
Hexadecyl-tri-Palmitinsäure-Silan	18	40	49
Vinyl-tri-Caprinsäure-Silan	23	36	46
Hexadecyl-tri-Caprinsäure-Silan	23	39	45
Caprinsäure	23	36	44
Palmitinsäure	25	39	53

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 1963571 C3 [0003]
- DE 2151270 C3 [0003]
- US 3646155 [0003]
- DE 2554525 C3 [0003]
- US 4117195 [0003]
- EP 207627 [0004]
- JP 58013613 [0004]
- JP 05162237 [0004]
- JP 3656545 [0004]
- JP 1042509 [0004]
- JP 09-040713 [0004]
- US 4028391 [0027]
- US 2537073 [0027]
- EP 0426073 [0057]

Patentansprüche

1. Zusammensetzung

dadurch gekennzeichnet, dass

- sie a) mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder eine organofunktionelle Silan-Verbindung und gegebenenfalls
b) eine organische Säure und/oder eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung enthält.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass in a) mindestens eine

- i) Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure der allgemeinen Formel I und/oder II entspricht



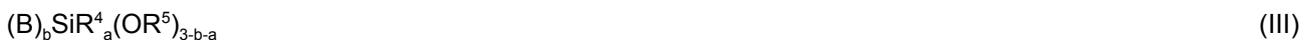
– wobei unabhängig voneinander z gleich 0, 1, 2 oder 3, x gleich 0, 1, 2 oder 3, y gleich 0, 1, 2 oder 3 und u gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass in Formel I $z + x$ kleiner gleich (\leq) 3 ist und in Formel II $y + u$ unabhängig kleiner gleich (\leq) 2 ist,

– A unabhängig voneinander in Formel I und/oder II für eine einwertige Olefin-Gruppe, und A als zweiwertiger Rest in Formel II für eine zweiwertige Olefin-Gruppe steht,

– R^1 entspricht unabhängig voneinander einer Carbonyl- R^3 Gruppe, wobei R^3 einem Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 45 C-Atomen entspricht,

– R^2 ist unabhängig voneinander eine Kohlenwasserstoff-Gruppe, und/oder

- ii) die organofunktionelle Silan-Verbindung einem ungesättigten Alkoxysilan entspricht, insbesondere der allgemeinen Formel III



– wobei unabhängig voneinander b gleich 0, 1, 2 oder 3 und a gleich 0, 1, 2 oder 3 ist, mit der Maßgabe, dass in Formel III $b + a$ kleiner gleich (\leq) 3 ist,

– mit B unabhängig voneinander für eine einwertige Gruppe in Formel III $(\text{R}^7)_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^7)-\text{E}_q$, worin R^7 gleich oder verschieden sind und R^7 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe ist, die Gruppe E eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt, q gleich 0 oder 1 ist, oder Isoprenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Terpenyl, Squalenyl, Squalenyl, Polyterpenyl, Betulaprenoxy, cis/trans-Polyisoprenyl, oder einer Gruppe $\text{R}^6-\text{D}_p-[\text{C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^6)-\text{C}(\text{R}^6)=\text{C}(\text{R}^6)]_t-\text{D}_p$ entspricht, worin R^6 gleich oder verschieden sind und R^6 ein Wasserstoffatom oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 3 C-Atomen oder eine Arylgruppe oder eine Aralkylgruppe, vorzugsweise eine Methylgruppe oder eine Phenylgruppe, bedeutet, Gruppen D gleich oder verschieden sind und D eine Gruppe aus der Reihe $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_3-$, $-\text{O}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_3-$ darstellt und p gleich 0 oder 1 und t gleich 1 oder 2 ist,

– R^5 ist unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl und/oder iso-Propyl,

– R^4 ist unabhängig voneinander eine substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoff-Gruppe.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass in b) mindestens eine organische Säure

iii.a) eine gesättigte und/oder ungesättigte Fettsäure und/oder eine natürliche oder auch synthetische Aminosäure und/oder als

iii.b) eine Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung ein Anhydrid, einen Ester, insbesondere ein natürliches oder synthetisches Triglycerid und/oder Phosphoglycerid umfasst.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammen-

setzung als Komponente c) mindestens einen Radikalbildner enthält.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Radikalbildner ein organisches

Peroxid und/oder ein organischer Perester ist, insbesondere tert.-Butylperoxy-pivalat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, Dicumylperoxid, Di-tert.-butylperoxid und/oder tert.-Butylcumylperoxid, 1,3-Di(2-tert.-butylpero-

xy-isopropyl)benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-bis(tert.-butylperoxy)hexin(3), Di-tert.-amylperoxid, 1,3,5-Tris(2-tert.-butylperoxy-isopropyl)benzol, 1-Phenyl-1-tert.-butylperoxyphthalid, alpha,alpha'-Bis(tert.-butylperoxy)-diisopropyl-benzol, 2,5-Dimethyl-2,5-di-tert.-butylperoxy-hexan, 1,1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, n-Butyl-4,4-di(tert.-butylperoxy)valerat, Ethyl-3,3-di(tert.-butylperoxy)butylat, 3,3,6,9,9-Hexamethyl-1,2,4,5-tetraoxa-cyclononan oder eine Mischung mindestens zweier Radikalbildner.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente d) einen Stabilisator und/oder weitere Zusatzstoffe und/oder Mischungen dieser enthält.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung als Komponente e) ein thermoplastisches Basispolymer, ein silangepfropftes Basispolymer, ein silan-co-polymerisiertes Basispolymer und/oder Monomer und/oder Prepolymer dieser Basispolymere und/oder Mischungen dieser umfasst.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure flüssig, wachsartig, fest oder auf einem Trägermaterial gebunden und/oder die organofunktionelle Silan-Verbindung flüssig, hochviskos, wachsartig, fest oder auf einem Trägermaterial gebunden vorliegt.

9. Master-Kit, insbesondere enthaltend eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

dass es als Komponente-A 0,1 bis 10 Gew.-% in der Komponente-A mindestens eine Silicium enthaltende Vorläuferverbindung einer organischen Säure, insbesondere der allgemeinen Formel I und/oder II entsprechend vorstehender Definition, oder mindestens eine organische Säure oder eine organische Säure enthaltende siliciumfreie Vorläuferverbindung und ad 100 Gew.-% der Komponente-A ein Trägermaterial, einen Stabilisator, einen Zusatzstoff oder Mischungen dieser enthält und gegebenenfalls als Komponente-B zu 60 bis 99,9 Gew.-% in der Komponente-B eine organofunktionelle Silan-Verbindung der Formel III, wobei b, a, B, R⁴ und R⁵ wie vorstehend definiert sind, sowie gegebenenfalls zu 0,05 bis 10 Gew.-% einen Radikalbildner und gegebenenfalls zu 0,05 bis 10 Gew.-% mindestens einen Stabilisator und/oder zu 0,05 bis 99,99 Gew.-% mindestens ein Trägermaterial, Stabilisator, Zusatzstoff oder Mischungen dieser enthält, wobei die Mengenangaben insgesamt 100 Gew.-% in der Komponente-B ergeben.

10. Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, indem ein Gemisch aus

- 1) thermoplastischem Basispolymer mit a) mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure und/oder einer organofunktionellen Silan-Verbindung und gegebenenfalls b) einer organischen Säure, einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung sowie einem Radikalbildner in einer Compoundierapparatur umgesetzt werden oder
- 2) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit a) einer organofunktionellen Silan-Verbindung sowie einem Radikalbildner umgesetzt werden und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung und/oder einer organischen Säure in Form gebracht wird und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder
- 3) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit a) mindestens einer olefinischen Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, insbesondere der allgemeinen Formeln I und/oder II mit $z = 1, 2$ oder 3 , sowie einem Radikalbildner umgesetzt werden und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung und/oder einer organischen Säure in Form gebracht wird und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder
- 4) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit a) einer organofunktionellen Silan-Verbindung sowie einem Radikalbildner umgesetzt werden, und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz mindestens einer Silicium enthaltenden Vorläuferverbindung einer organischen Säure, einer organischen Säure und/oder einer organischen Säure enthaltenden siliciumfreien Vorläuferverbindung in Form gebracht wird und anschließend unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von Polymercompounds, indem ein Gemisch aus

- 1) thermoplastischem Basispolymer mit der Komponente-B des Mater-Kits und der Komponente-A des Master-Kits nach Anspruch 9 in einer Compoundierapparatur umgesetzt werden oder
- 2) thermoplastischem Basispolymer in einem ersten Schritt mit der Komponente-B des Master-Kits nach Anspruch 9 umgesetzt wird und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz der Komponente-A des Master-Kits

nach Anspruch 9 in Form gebracht wird und unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder

3) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit der Komponente-B des Master-Kits nach Anspruch 9 umgesetzt wird, und in einem nachfolgenden Schritt unter Zusatz der Komponente-A des Master-Kits nach Anspruch 9 in Form gebracht wird und anschließend unter Einwirkung von Feuchtigkeit vernetzt oder

4) thermoplastischem Basispolymer mit der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Master-Kit nach Anspruch 9 in einem Monosil-Prozess umgesetzt wird oder

5) thermoplastischem Basispolymer mit der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Master-Kit nach Anspruch 9 in einem Sioplas-Prozess umgesetzt wird oder

6) Monomer und/oder Prepolymer der thermoplastischen Basispolymere mit der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Master-Kit nach Anspruch 9 in einem co-Polymerisationsverfahren umgesetzt werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder ein Master-Kit nach Anspruch 9 bei der Herstellung silangepfropfter oder silan-co-polymerisierter; und/oder gefüllter oder ungefüllter Polymercompounds und/oder vernetzter, gefüllter oder vernetzter ungefüllter Polymere verwendet wird.

13. Polymer, Polymercompound, ungefüllter oder gefüllter Kunststoff erhältlich nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

14. Formkörper erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

15. Polymer-Kit umfassend die Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 und/oder ein Master-Kit nach Anspruch 9 sowie, insbesondere davon getrennt, als weitere Komponenten ein thermoplastisches Basispolymer, ein silangepfropftes Basispolymer, silan-co-polymerisiertes Basispolymer, ein Monomer oder Prepolymer des Basispolymers und/oder Mischung dieser.

16. Verwendung der Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, des Master-Kits nach Anspruch 9 oder des Polymer-Kits nach Anspruch 15 zur Herstellung von gefüllten und/oder ungefüllten Polymercompounds und/oder vernetzte, gefüllte oder vernetzte ungefüllte Polymere basierend auf thermoplastischen Basispolymeren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen