



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 103 16 845 A1 2004.11.11

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 16 845.1**

(22) Anmeldetag: **11.04.2003**

(43) Offenlegungstag: **11.11.2004**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08L 51/06**

**F16L 9/12**

(71) Anmelder:

**REHAU AG + Co., 95111 Rehau, DE**

(72) Erfinder:

**Böhm, Volker, 95111 Rehau, DE; Steffl, Udo, 95111 Rehau, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Polyolefinrohr**

(57) Zusammenfassung: Silanvernetzte Polyolefinrohre für die Anwendung bei Trink- und/oder Nutzwasser, die beständig sind gegen einen Chlorgehalt zwischen 0,1 und 5 ppm, die einen Mindestvernetzungsgrad von 60% aufweisen und nach dem Einstufenverfahren hergestellt sind, bestehen aus folgender Polyolefinzusammensetzung:

- (A) einem Polyolefin
- (B) einer Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel RSiX<sub>3</sub>
- (B1) einer radikalerzeugenden Komponente (B2) und einem Katalysator (B3)
- (C) einer Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen, phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4).

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein silanvernetztes, chlorbeständiges Polyolefinrohr, das über das sogenannte Einstufen-Silan-Verfahren hergestellt wurde.

### Stand der Technik

**[0002]** Kunststoffrohrleitungen werden aus einer Vielzahl von Polymerwerkstoffen hergestellt.

**[0003]** Im Bereich der thermoplastischen Rohrmaterialien setzt man insbesondere Polyvinylchlorid, Polypropylen, Polyethylen, Polybutylen oder vernetzte Polyolefine ein.

**[0004]** Die Vernetzung der Polyolefine kann chemisch oder physikalisch erfolgen. Wie beispielsweise von N. U. Voigt "Über das Vernetzen von Polyolefinen" in Kautschuk, Gummi, Kunststoff 34. Jahrgang, Nr. 3/1981, S. 197 ff beschrieben, unterscheidet man bei den technisch bedeutsamen Vernetzungstechnologien zwischen Strahlenvernetzung, Peroxidvernetzung und Silanvernetzung.

**[0005]** Das letztgenannte Verfahren hebt sich von den anderen Vernetzungsmethoden vor allem durch die Prozeßtechnik ab: In einem ersten Verfahrensschritt werden zunächst Polymer-kettenradikale mit Hilfe üblicher Radikalinitiatoren erzeugt, an die in einem zweiten Verfahrensschritt die Silanmoleküle mit ihrer Vinylfunktion addiert werden. Derartige silangepfropften Polymere sind noch thermoplastisch verarbeitbar. Die eigentliche Vernetzung findet dann nach der Formgebung durch eine Silankondensationsreaktion in Gegenwart von Wärme und Feuchtigkeit statt.

**[0006]** Dieses sogenannte Zweistufen-Silan-Verfahren ist in der US 3646155 beschrieben.

**[0007]** Dem gegenüber beschreibt die GB 1526398 das sogenannten Einstufen-Silan-Verfahren. Dabei werden alle Additive gleichzeitig mit dem Polymer in einen speziell ausgelegten Extruder dosiert und daraus online das gewünschte Extrudat erzeugt. Anschließend erfolgt wiederum die Vernetzung in Gegenwart von Wärme und Feuchtigkeit.

**[0008]** Eine Anwendung des Einstufen-Silan-Verfahrens insbesondere für Trinkwasserrohre in den USA wird in US 6284178 beschrieben. Dabei wird durch die Verwendung von maximal 1.8 Gewichtsprozent Silan/Peroxid/Katalysatormischung und Einstellung einer Vernetzungsdauer von größer 4 Stunden ein Restmethanolgehalt im Rohr kleiner 12.2 ppm erreicht. Über eine chlorbeständige Ausstattung dieses silanvernetzten Polyethylenrohres mit speziellen Stabilisatoren wird nichts berichtet. Vielmehr weist die in US 6284178 beschriebene Kombination aus Irganox B215 und Irganox 1010 aus US 6284178 – aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der phenolischen Komponente – eine viel zu niedrige Extraktionsbeständigkeit gegen gechlortes Wasser auf.

**[0009]** Diese verhindert eine Anwendung des nach US 6284178 hergestellten Silanrohres in der Praxis.

**[0010]** Der Grund liegt darin, dass das Trinkwasser in den USA zur Desinfektion mit einer gegenüber europäischen Verhältnissen höheren Dosis Chlor versehen wird. Wie dem Fachmann bekannt, kann Chlorwasser bei entsprechendem pH-Wert Hypochlorige Säure HOCl erzeugen, welche stark oxidierend wirkt und so zum vorzeitigen Versagen des Rohres führen kann.

### Aufgabenstellung

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein silanvernetztes Polyolefinrohr – hergestellt in einem Einstufen-Prozeß – zur Verfügung zu stellen, das bei einem Chlorgehalt zwischen 0.1 und 5 ppm chlorbeständig ist, einen Mindestvernetzungsgrad von 60% aufweist und die Standardspezifikationen für vernetzte Polyethylenrohre, festgehalten in den verschiedenen ASTM und NSF-Normen, erfüllt.

**[0012]** Erfindungsgemäß gelingt die Lösung der Aufgabe durch ein Rohr mit einer Polyolefinzusammensetzung, umfassend:

- (A) ein Polyolefin
- (B) eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel  $RSiX_3$ , einer radikalerzeugenden Komponente und einem Katalysator
- (C) einer Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente, einer schwefelhaltigen Komponente, einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator und einem Metalldesaktivator.

**[0013]** Hauptschwierigkeit bei der Lösung der Aufgabe war die Tatsache, dass sich die zugesetzten Stabilisatoren und die radikalerzeugenden Komponenten in dem reaktiven Extrusionsprozess gegenseitig beeinflussen und so den Endvernetzungsgrad und die Reststabilisierung im Rohr nach der Verarbeitung im negativem Sinne verändern.

**[0014]** Die Höhe der Reststabilisierung ist jedoch entscheidend für eine gute Chlorbeständigkeit und wird erst durch eine gezielte Auswahl der einzelnen Komponenten in Art und Menge erreicht.

**[0015]** Kritisch ist weiterhin die mögliche Extraktion des Stabilisatorpaketes in gechlortem Wasser. Eine entsprechende Extraktionsbeständigkeit lässt sich nur erreichen, wenn die phenolische Komponente ein hohes Molekulargewicht mit einem hohen Schmelzpunkt vereinigt und die schwefelhaltige Komponente, der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator und der Metalldesaktivator große apolare Ketten aufweisen.

**[0016]** Nicht zuletzt ist der Kristallinitätsgrad des vernetzten Rohres eine wichtige Größe, er ist wesentlich für die Zeitstandfestigkeit.

**[0017]** In der Regel werden nämlich durch Pfpfreaktion und Vernetzung der Kristallinitätsgrad des eingesetzten Polyethylen (PE) von beispielsweise 70% auf beispielsweise 65% reduziert, so dass Maßnahmen zu ergreifen sind, den Kristallinitätsgrad auf den anwendungsbezogenen Wert anzuheben. Dies geschieht erfundungsgemäß durch einen Temperschritt bei Temperaturen von 70–95°C, wobei der dafür erforderliche Zeitbedarf abhängt vom eingesetzten PE, der Reaktionsführung und der zu erreichenden Spezifikation.

**[0018]** Im Folgenden wird die Erfindung näher erläutert.

**[0019]** Komponente (A) der erfundungsgemäßen silanvernetzten Polyolefinrohre ist zu 100 Gewichtsanteilen in der Rezeptur enthalten und ist entweder ein Niederdruckpolyethylen (HDPE), hergestellt nach dem Ziegler- oder Phillipsverfahren, mit einem Kristallinitätsgrad zwischen 60 und 80% und einer Dichte von 0,942 bis 0,965 g/cm<sup>3</sup> oder ein Polyethylen mittlerer Dichte (MDPE; 0,930 bis 0,942 g/cm<sup>3</sup>).

**[0020]** Komponente (B) ist eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel RSiX<sub>3</sub> (B1), einer radikalerzeugenden Komponente (B2) und einem Katalysator (B3). Das organische Silan RSiX<sub>3</sub> (B1) kann ein Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan oder 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxysilan sein. Die radikalerzeugende Komponente (B2) kann ein Alkylperoxid, Acylperoxid, Ketonperoxid, Hydroperoxid, Peroxocarbonat, Perester, Peroxoketal, Peroxooligomeres oder eine Azoverbindung sein. Besonders bevorzugt sind organische Alkylperoxide mit Halbwertszeiten von 0,1 h bei Temperaturen > 80°C wie 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tert-butyl-peroxyiso-propyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tert-butylcumylperoxid. Der Katalysator (B3) kann Dibutylzinnlaurat, Dibutylzinnoxid, Zinnoatoat, Dibutylzinnmaleat oder Titanylacetonat sein.

**[0021]** Der Gewichtsanteil der Komponente (B), bezogen auf Komponente (A) kann zwischen 0,1 und 5 Teilen betragen; besonders bevorzugt sind Gewichtsanteile zwischen 1 und 3 Teilen.

**[0022]** Komponente (C) ist eine Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4).

**[0023]** Der hochmolekulare phenolische Stabilisator (C1) mit hohem Schmelzpunkt ist ausgewählt aus der Gruppe 2,2'-Methylen-bis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Octadecyl 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl) butan, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl) isocyanurat, Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)triazin.

**[0024]** Die schwefelhaltige Komponente (C2) kann ein 5-Tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenyl sulfid, 3-Tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl sulfid, Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat, Dilauryl 3,3'-thiodipropionat oder Ditetradecyl-3,3'-thiodipropionat sein.

**[0025]** Der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator (C3) kann ein Tris(nonylphenyl) phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit, 3,9-Bis(octa-

decyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro [5.5]undecan oder 3,9-Bis(2,4-dicumylphenoxy)-2,4,8,10-te-traoxa-3,9-diphosphaspiro [5.5]undecan sein.

**[0026]** Der Metalldesaktivator (C4) ist ausgewählt aus der Gruppe 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid oder 2,2'-Oxalyldiamidobis-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propinat) oder Oxalic bis(benzylidenehydrazid).

**[0027]** Ganz besonders bevorzugte Komponenten (C) sind 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol (C1), Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat (C2), Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphit (C3) und 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid (C4).

**[0028]** Der Gewichtsanteil der Komponente (C) bezogen auf Komponente (A) kann zwischen 0,1 und 5 Teilen betragen.

**[0029]** Den erfindungsgemäßen, chlorbeständigen Rohren können bis zu 20 Gewichtsanteile Zusätze, bezogen auf Komponente (A), in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Antistatika, bis zu 10 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 10 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 5 Gewichtsanteilen Treibmittel oder bis zu 5 Gewichtsanteilen UV-Stabilisatoren zugesetzt werden.

**[0030]** Infolge dieser Besonderheiten ist die Herstellung von silanvernetzten, chlorbeständigen Rohren nach dem Einstufen-Verfahren nicht naheliegend. Erst die gezielte Auswahl spezieller Stabilisatoren in Art und Menge und die darauf angepasste Rezeptur und Verfahrenstechnik erlauben die Herstellung nicht nur von Rohren mit üblichem Eigenschaftsbild, sondern führen sogar überraschender Weise zu einem überlegendem Eigenschaftsbild, wie in der Aufgabenstellung formuliert ist, insbesondere zu einer Beständigkeit gegen einen Chlor gehalt zwischen 0,1 und 5 ppm.

**[0031]** Die chlorbeständigen, silanvernetzten Polyolefinrohre werden nach dem Einstufen-Silan-Verfahren hergestellt, d.h. die Ppropfungsreaktion des Silans der Komponente (B1) auf das Polyolefin der Komponente (A) und die Formgebung laufen gleichzeitig in einem Verarbeitungsschritt ab. Zusätzlich zum – im Stand der Technik beschriebenen Monosilverfahren – kommt dabei eine Barriereforschnecke zur effektiven Verteilung der flüssigen Komponenten vor dem Ppropfungsschritt und zur Vermeidung von Vorvernetzern zum Einsatz. Zusätzlich kann auch eine Schmelzepumpe eingesetzt werden.

**[0032]** Nach der Verarbeitung werden die Rohre in einer Vernetzungskammer in Wasserdampfatmosphäre bei Temperaturen zwischen 80 und 100°C so lange vernetzt, bis sich ein Vernetzungsgrad größer 60% einstellt. Daraufhin schließt sich fallweise ein Temperschritt bei 70–95°C an, bis der je nach Anwendung gewünschte Kristallinitätsgrad erreicht ist.

**[0033]** Zeitstandsfestigkeitsprüfungen nach einem Temperschritt zeigen aufgrund der erhöhten Kristallinität erhöhte Standzeiten der erfindungsgemäßen, chlorbeständigen Rohre.

**[0034]** Die Anwendungen der erfindungsgemäßen, vernetzten Rohre liegen vorzugsweise in den Bereichen Trinkwasserrohre und/oder Nutzwasserrohre mit und ohne Diffusionssperrsicht.

**[0035]** In den folgenden Ausführungsbeispielen wird die vorliegende Erfindung exemplarisch verdeutlicht.

**[0036]** Die Zusammensetzungen sind in Gewichtsanteilen bezogen auf 100 Gewichtsanteile der Komponente (A) angegeben und betragen in den folgenden Beispielen:

## Ausführungsbeispiel

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Polyethylen Komponente (A)	100 [1]	100 [2]	100 [2]	100 [1]
Komponente (B)	2.30 [3]	2.05 [3]	2.10 [3]	2.30 [3]
Komponente (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.49 (C1) [4] 0.15 (C2) [6] 0.19 (C3) [8] 0.12 (C4) [9]	0.53 (C1) [4] 0.16 (C2) [6] 0.21 (C3) [8] 0.13 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C1) [5] 0.10 (C2) [6] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]

	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel
Polyethylen Komponente (A)	100 [1]	100 [1]	100 [2]
Komponente (B)	2.30 [3]	2.30 [3]	1.95 [3]
Komponente (C)	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [7] 0.16 (C3) [8] 0.10 (C4) [9]	0.41 (C1) [4] 0.10 (C2) [6] 0.10 (C4) [9]	[10]

Erklärungen [1] bis [10] für die Komponenten (A), (B), (C1) bis (C4) für die Beispiele

[1] Polyethylen mit einer Dichte [g/cm<sup>3</sup>] von 0,952 und MFI [g/10min] von 5–7 (190°C/2.16kg)

[2] Polyethylen mit einer Dichte [g/cm<sup>3</sup>] von 0,944 und MFI [g/10min] von 4 (190°C/2.16kg)

[3] Silan/Peroxid/Katalysatormischung: Viskosität [mPasec] = 2.5 (bei 23°C); Dichte [g/cm<sup>3</sup>] = 0,969, farblose Flüssigkeit

[4] 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol; Molekulargewicht [g/mol] = 775

[5] Pentaerythritol tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat); Molekulargewicht [g/mol] = 1178

[6] Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat; Molekulargewicht [g/mol] = 683

[7] 3-tert-Butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl sulfid; Molekulargewicht [g/mol] = 358,5

[8] Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit; Molekulargewicht [g/mol] = 647

[9] 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid; Molekulargewicht [g/mol] = 552

[10] Stabilisator-MB: Vibatan PEX Antiox 02012, Zugabemenge 5 Teile

#### Beispiele 1–6:

**[0037]** In einem Einschneckenextruder mit Barriereschnecke und einer Dosiereinrichtung für das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch werden über die Dosierwaage das entsprechende Polyolefin (A) und die Stabilisator-Mischung (C) dosiert. Die Mischung wird aufgeschmolzen und das flüssige Silan/Peroxid/Katalysator-Gemisch (B) eindosiert und zum Rohr ausgeformt.

**[0038]** Die Anforderungen an ein chlorbeständiges Trinkwasserrohr in den USA sind in dem NSF Protokoll P171 (Ausgabe 1999) gelistet. Für eine praxisgerechte Beurteilung der Chlorbeständigkeit hat sich eine Kombination aus einem "Differential Scanning Calorimetry" (DSC) Experiment und einer modifizierten Zeitstandsfestigkeitsprüfung bewährt.

**[0039]** Im DSC-Experiment lassen sich generell Oxidationsreaktionen von Kunststoffen beurteilen. Die OIT (Oxidative Induktionszeit) stellt ein Verfahren dar, bei dem eine Aussage über die Stabilität von Polyolefinrohren gegenüber oxidativem Angriff getroffen werden kann. Bei dem hier angewendeten statischen Verfahren (ASTM Norm D3895) wird die Probe unter inerter Atmosphäre auf eine Temperatur von 210°C aufgeheizt. Diese Temperatur wird gehalten. Nach Einstellung des Gleichgewichtszustandes wird das Spülgas von inerter auf oxidative Atmosphäre gewechselt. Die exotherme Oxidationsreaktion tritt dann nach einer gewissen Zeit auf. Über die DSC-Experimente können feine Abstufungen des kritischen Reststabilisatorgehaltes in den erfindungsgemäßen, chlorbeständigen, silanvernetzten Polyolefinrohren erfasst werden.

**[0040]** Weiterhin wurde eine modifizierte Zeitstandsfestigkeitsprüfung als Vorprüfung herangezogen. Dabei werden die Rohrabschnitte in einer Länge größer 30 cm unter Druck mit gechlortem Leitungswasser bei einem pH-Wert von 7 versetzt und einer Zeitstandsfestigkeitsprüfung bei Temperaturen 20°C, 95°C und 110°C und verschiedenen Drücken p [Nmm<sup>-2</sup>] unterworfen. Alle 8 Tage werden die Rohrabschnitte entnommen und bezüglich Chlorkonzentration und pH-Wert kontrolliert.

**[0041]** Die nachfolgende Tabelle zeigt die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Rohre.

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4
Mittlerer Vernetzungsgrad in [%] gemäß ASTM F876-01	71.2	72.6	74.6	70.6
OIT 210°C [min]	73.3	105.7	119.3	91.0
Standzeit bei 95°C in Stunden p = 4.65-4.71*) mit Chlorwasser	>1660	>1660	>1660	>1660
Standzeit bei 110°C in Stunden p = 2.75-2.81*) mit Chlorwasser	>380	>380	>380	>380
Standzeit bei 20°C in Stunden p = 12.0-12.5*) mit Chlorwasser	>290	17.5	12.95	>290

	Beispiel 5	Beispiel 6	Vergleichsbeispiel
Mittlerer Vernetzungsgrad in [%] gemäß ASTM F876-01	66.7	68.8	65.5
OIT 210°C [min]	80.0	74.4	41.9
Standzeit bei 95°C in Stunden p = 4.65-4.77*) mit Chlorwasser	>1660	>1660	0.52
Standzeit bei 110°C in Stunden p = 2.75-2.84*) mit Chlorwasser	>380	>380	>380
Standzeit bei 20°C in Stunden p = 12.0-12.5*) mit Chlorwasser	>290	290.3	5.33

\*) p bedeutet Druckbereich in Nmm<sup>-2</sup>

#### Patentansprüche

1. Silanvernetzte Polyolefinrohre für Anwendungen bei Trink- und/oder Nutzwasser, die beständig sind gegen einen Chlorgehalt zwischen 0.1 und 5 ppm, die nach dem Einstufen-Verfahren hergestellt sind und einen Mindestvernetzungsgrad von 60 % aufweisen.
2. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyolefinzusam-

mensetzung umfasst

- (A) ein Polyolefin
- (B) eine Mischung aus einem organischen Silan der allgemeinen Formel  $\text{RSiX}_3$
- (B1) einer radikalerzeugenden Komponente (B2) und einem Katalysator (B3)
- (C) einer Stabilisatormischung aus einer hochmolekularen phenolischen Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt, einer schwefelhaltigen Komponente (C2), einem phosphorhaltigen Verarbeitungsstabilisator (C3) und einem Metalldesaktivator (C4).

3. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente (A) ausgewählt ist aus der Gruppe Niederdruckpolyethylen (HDPE) mit einem Kristallinitätsgrad zwischen 60 und 80% und einer Dichte von 0,942 bis 0,965 g/cm<sup>3</sup> oder einem Polyethylen mittlerer Dichte von 0,930 bis 0,942 g/cm<sup>3</sup> (MDPE).

4. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Silan der allgemeinen Formel  $\text{RSiX}_3$  (B1) aus Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Vinyltrimethoxsilan, Vinyltriethoxsilan oder 3-(Methacryloxy)propyltrimethoxsilan.

5. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) aus Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Alkylperoxid, Acylperoxid, Ketonperoxid, Hydroperoxid, Peroxocarbonat, Perester, Peroxoketal und/oder Peroxooligomere, insbesondere aus der Gruppe Alkylperoxid.

6. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) der Komponente (B) eine Azoverbindung ist.

7. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalerzeugende Komponente (B2) der Komponente (B) ein organisches Alkylperoxid ist, das eine Halbwertszeit von 0.1 h bei Temperaturen > 80°C aufweist.

8. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2 und 7, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Alkylperoxid ausgewählt ist aus der Gruppe 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexan und/oder 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)3-hexin und/oder Di(tertbutyl)peroxid und/oder 1,3-Di(tert-butyl-peroxyisopropyl)benzol und/oder Dicumylperoxid und/oder Tert-butylcumylperoxid.

9. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator (B3) der Komponente (B) ausgewählt ist aus der Gruppe Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinoxid, Zinnoctoat, Dibutylzinnmaleat oder Titanylacetat.

10. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hochmolekulare phenolische Komponente (C1) mit hohem Schmelzpunkt der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 2,2'-Methylenbis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, Octadecyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butan, Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanuhydroxybenzyl)isocyanurat, Tris(4-tert-butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)isocyanurat, Pentaerythritol-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamat) oder 1,3,5-Tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)triazin.

11. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die schwefelhaltige Komponente (C2) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphenylsulfid, 3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenylsulfid, Dioctadecyl-3,3'-thiodipropionat, Dilauryl-3,3'-thiodipropionat oder Ditetradecyl-3,3'-thiodipropionat.

12. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der phosphorhaltige Verarbeitungsstabilisator (C3) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe Tris(nonylphenyl)phosphit, Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphit, Tetrakis(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenyldiphosphonit, 3,9-Bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan oder 3,9-Bis(2,4-dicumylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan.

13. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Metalldesaktivator (C4) der Komponente (C) ausgewählt ist aus der Gruppe 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamoyl)hydrazid oder 2,2'-Oxalyldiamidobis-(ethyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat) oder Oxalic

bis(benzylidenhydrazid).

14. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Komponente (B), bezogen auf Komponente (A) zwischen 0,1 und 5 Teilen beträgt, insbesondere zwischen 1 und 3 Teilen.

15. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil an Komponente (C), bezogen auf Komponente (A) zwischen 0,1 und 5 Teilen beträgt.

16. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zugabe von bis zu 20 Gewichtsanteile Zusätze, bezogen auf Komponente (A), in Form von bis zu 5 Gewichtsanteilen Gleit- oder Verarbeitungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Nukleierungsmittel, bis zu 5 Gewichtsanteilen Antistatika, bis zu 10 Gewichtsanteilen Prozessöle, bis zu 10 Gewichtsanteilen Pigmente, bis zu 5 Gewichtsanteilen Treibmittel oder bis zu 5 Gewichtsanteilen UV-Stabilisatoren erfolgt.

17. Silanvernetzte Polyolefinrohre nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohr einen Vernetzungsgrad im Bereich 60 bis 89%, insbesondere zwischen 65 und 75% aufweist.

18. Verfahren zur Herstellung eines silanvernetzten Polyolefinrohres nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Ppropfungsreaktion des Silans der Komponente (B1) auf das Polyolefin der Komponente (A), als auch die Formgebung in einem Verarbeitungsschritt gleichzeitig ablaufen und dabei eine Barrièreschnecke und/oder eine Schmelzpumpe zum Einsatz kommt, anschließend die Rohre in einer Vernetzungskammer in Wasserdampfatmosphäre bei 80–100°C bis zu einem Vernetzungsgrad größer 60% gelagert werden und schließlich sich fallweise ein Temperschritt bei Temperaturen zwischen 70 und 95°C anschließt, bis der erwünschte, anwendungsbezogenen Kristallinitätsgrad erreicht ist.

19. Verwendung der silanvernetzten Rohre nach einem der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung von Trinkwasserrohren und/oder Nutzwasserrohren

Es folgt kein Blatt Zeichnungen