



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 08 712 T2** 2006.11.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 448 631 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 08 712.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/12368**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 783 073.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/042260**

(86) PCT-Anmeldetag: **06.11.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **22.05.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.08.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **11.01.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C08F 210/06** (2006.01)
F16L 9/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

01127005 **14.11.2001** **EP**

(73) Patentinhaber:

Borealis Technology Oy, Porvoo, FI

(74) Vertreter:

**Wablat, W., Dipl.-Chem. Dr.-Ing. Dr.jur., Pat.-Anw.,
14129 Berlin**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR**

(72) Erfinder:

**EBNER, Karl, A-4532 Rohr, AT; EMIG, Jürgen,
A-4020 Linz, AT; RUEMER, Franz, A-4222 St.
Georgen, AT**

(54) Bezeichnung: **DRUCKROHRE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Druckrohr mit erhöhter Langzeit-Druckfestigkeit, das eine Polypropylenzusammensetzung umfaßt.

Allgemeiner Stand der Technik

[0002] Polymermaterialien werden häufig für Rohre für verschiedene Zwecke, wie Fluidbeförderung, d.h. die Beförderung einer Flüssigkeit oder eines Gases, z.B. Wasser oder Erdgas, während der das Fluid unter Druck gesetzt werden kann, benutzt. Darüber hinaus kann das beförderte Fluid variierende Temperaturen aufweisen, gewöhnlich innerhalb des Temperaturbereichs von etwa 0°C bis etwa 70°C. Derartige Rohre werden vorzugsweise aus Polyolefinen, gewöhnlich Polyethylen oder Polypropylen, hergestellt.

[0003] Aufgrund der involvierten hohen Temperaturen stellen Heißwasserrohre aus Polymermaterialien einen besonders problematischen Polymerrohrtyp dar. Ein Heißwasserpolymerrohr muß nicht nur die Anforderungen, die für andere gewöhnliche Polymerrohre, wie Kaltwasserrohre, notwendig sind, erfüllen, sondern es muß zusätzlich der Beanspruchung, die mit Heißwasser verbunden ist, widerstehen. Die Temperaturen des Heißwassers in einem Heißwasserrohr, das typischerweise für Installations- und Heizzwecke benutzt wird, reichen von 30-70°C, was bedeutet, daß das Rohr in der Lage sein muß, einer höheren Temperatur als der für eine sichere Langzeitbenutzung standzuhalten. Höchsttemperaturen können bis zu 100°C betragen.

[0004] Gemäß dem Standardentwurf prEN 12202 muß ein Heißwasser-Polypropylenrohr die Anforderung von mindestens 1000 h vor dem Versagen bei 95°C und einem Druck von 3,5 MPa erfüllen, wenn es ein statistisches Copolymer ist.

[0005] Die österreichische Patentschrift AT 404 294 B offenbart ein Druckrohr, das aus einem Homopolymer von Polypropylen besteht, das vorwiegend aus der hexagonalen β -Form von Polypropylen mit einem Keimbildungsmittel, das auf einem Amid basiert, besteht. Diese Rohre weisen eine erhöhte Beständigkeit gegen schnelle Rißausbreitung auf.

[0006] Die veröffentlichte japanische Patentanmeldung JP 05-170932 offenbart Polypropylenrohre für Wasserversorgungszwecke. Es wird offenbart, daß durch Zugabe bestimmter Antioxidationsmittel zu verschiedenen Arten von Polypropylen die Haltbarkeitszeit dieser Rohre erhöht werden kann.

[0007] Keines dieser Dokumente offenbart Polypropylenrohre mit einer erhöhten Langzeit-Druckfestigkeit.

Aufgabe der Erfindung

[0008] Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Druckrohre mit einer erhöhten Langzeit-Druckfestigkeit bereitzustellen, die eine Polypropylenzusammensetzung umfassen.

[0009] Diese Aufgabe ist durch eine Polypropylenzusammensetzung gelöst worden, die ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das 73,0-99,0 Gew.% Propylen und 1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C_4 - C_8 - α -Olefine und/oder bis zu 7 Gew.% Ethylen umfaßt, wobei das Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist.

[0010] Langzeit-Druckfestigkeit bedeutet hierin ein spätes Auftreten eines Kniefunkts, wenn das Rohr gemäß ISO 1167:1996(E) geprüft wird. Spät bedeutet, daß das Auftreten eines Kniefunkts zu einer wesentlich höheren Zeit bis zum Versagen als für herkömmliche Polypropylenrohre verschoben ist. Ein spätes Auftreten eines Kniefunkts umfaßt auch gewöhnlich, daß die Steigung einer Regressionsgeraden, die die Punkte duktilen Versagens in einem log-log-Diagramm verbindet, flacher ist verglichen mit gegenwärtiger Technik.

[0011] Beschreibungen von duktilem Versagen, sprödem Versagen und Kniefunkt (bei einer gegebenen Temperatur): Ein duktiles Versagen ist als eine makroskopisch sichtbare Verformung der Rohrgeometrie, z.B. eine geborstene Blase, definiert. Ein sprödes Versagen oder ein leckendes Versagen, die beide im Folgenden als nicht duktil (n.d.) bezeichnet werden, ist als ein Versagen definiert, das nicht in einer sichtbaren Verformung der Rohrgeometrie, z.B. Risse, Sprünge, resultiert. Ein leckendes Versagen weist typischerweise einen derar-

tigen kleinen Riß auf, daß es visuell inspiziert werden muß, um Wasser aus der Rohrwand herausdringen zu sehen. Spröde Versagen werden durch Druckverlust in der Überdruckausrüstung des Rohrs festgestellt. Ein Kniepunkt bei einer gegebenen Temperatur ist als der Schnittpunkt der Regressionsgeraden, die duktile Versagen darstellt, und der Regressionsgeraden, die nicht duktile Versagen darstellt, definiert.

[0012] Um die Lebensdauer eines Rohrs bei längeren Zeiten zu berechnen, müssen die Rohre bei verschiedenen Temperaturen gemäß ISO 1167 druckgeprüft werden. Die Druckprüfungsergebnisse bei höheren Temperaturen, z.B. bei 110°C oder 95°C, erlauben es, die Lebensdauer des Rohrs auf niedrigere Temperaturen zu extrapolieren. Das Extrapolierungsverfahren wird ausführlich in dem Standard ISO TR 9080 (1992), gewöhnlich als das Standardextrapolationsverfahren (Standard Extrapolation Method (SEM)) bezeichnet, beschrieben. Dieses Berechnungsverfahren, das für Kunststoffrohre definiert wurde, legt eine Regressionsgerade durch alle duktilen Brüche für eine gegebene Prüftemperatur und eine zweite Regressionsgerade durch die nicht duktilen Brüche dieser gegebenen Temperatur. Die nicht duktilen Geraden sind immer steiler als die duktilen Geraden. Das Berechnungsverfahren basiert auf der Kombination des Satzes von Versagensdaten, wobei bei einer gegebenen Temperatur die Rohre bei verschiedenen Spannungsniveaus geprüft werden, um verschiedene Zeiten bis zum Versagen zu erhalten. Rohre, die noch "andauernd" sind, d.h. kein Versagen des Rohrs ist beobachtet worden und die Zeit in der Prüfung zu einem gegebenen Zeitpunkt und bei einer gegebenen Spannung ist bekannt, können auch zu dem Datensatz hinzugefügt werden. Dies gilt besonders für Rohre, die bei längeren Prüfzeiten noch in der Prüfung sind. Extrapolationszeitgrenzwerte sind auch in diesem Standard definiert, z.B. wenn Prüfergebnisse bei 95°C bis zu einem Jahr vorhanden sind, dürfen diese Prüfergebnisse auf 55°C (d.h. 95 minus 40) bei 50 Jahren extrapoliert werden. 50 Jahre der Extrapolation sind für Gebäuderohre von Bedeutung, aber auch kürzere Zeiten, wie 10 bis 20 Jahre der Extrapolation, sind von Bedeutung, z.B. für Rohre für industrielle Benutzung.

[0013] Die Steigungen der Geraden der nicht duktilen Versagen sind steiler (d.h. negativer) als die der duktilen Versagen (wenn das gleiche Diagramm des log(Zeit bis zum Versagen) in Abhängigkeit von log(Umfangsspannung), wie in [Fig. 1](#) gegeben, benutzt wird). Da der Punkt, an dem der Kniepunkt auftritt, die extrapolierte Spannung bei einer gegebenen Temperatur, die typischerweise zwischen 30 bis 70°C gewählt wird, bei extrapolierten Lebensdauern von 10 bis 50 Jahren, stark beeinflusst, ist es wünschenswert, daß der Kniepunkt bei langen Zeiten liegt. Der Anspruch der Erfindung ist, daß der Kniepunkt bei einer gegebenen Temperatur des neuen Produkts zu längeren Zeiten, verglichen mit der gegenwärtigen Technik, verschoben wird.

[0014] Es ist auch möglich, wenn ein Rohr bei einer höheren Temperatur, wie 95°C, geprüft wird, daß ein Kniepunkt innerhalb einer Untersuchungszeit von 1 Jahr nicht beobachtet wird, was in der Tat ein besonders bevorzugtes Verhalten ist. In einem derartigen Fall ist es möglich, nur duktile Versagen für die Extrapolation von längeren Zeiten zu benutzen.

[0015] Die Steigung der Regressionsgeraden der Punkte duktilen Versagens hat einen großen Einfluß auf die extrapolierten Lebensdauern. Es ist daher wünschenswert, daß diese Steigung für eine gegebene Temperatur so groß wie möglich ist, d.h. die Regressionsgerade sollte so „flach“ wie möglich sein („groß“, da in dem Anzeigeformat von [Fig. 1](#) die Steigungen negative Werte sind). Es ist Teil der vorliegenden Erfindung, daß die Extrapolationsgerade, die die Punkte duktilen Versagens für eine gegebene Temperatur verknüpft, flacher ist als die gegenwärtige Technik.

[0016] Es ist überraschenderweise gefunden worden, daß Druckrohre, die die obige Zusammenfassung umfassen, ein erheblich verbessertes Verhalten zeigen, was Langzeit-Druckfestigkeit anbelangt.

[0017] Die Polypropylenzusammensetzung dieser Erfindung ist eine Zusammensetzung eines Copolymers von Propylen mit Ethylen und/oder einem α -Olefin.

[0018] Dieses Polypropylen Copolymer ist ein statistisches Copolymer, das 73,0 bis 99,0 Gew.%, vorzugsweise 83,0-99,0 Gew.%, insbesondere 85,5-97,0 Gew.% Propylen und 1 bis 20 Gew.%, vorzugsweise 1,0-12,0 Gew.%, insbesondere 3,0-10,0 Gew.% eines oder mehrerer C_4 - C_8 - α -Olefine und/oder bis zu 7,0 Gew.%, vorzugsweise bis zu 5,0 Gew.% und insbesondere bis zu 4,5 Gew.% Ethylen enthält.

[0019] Das C_4 - C_8 - α -Olefin ist vorzugsweise aus 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen ausgewählt. 1-Buten ist besonders bevorzugt.

[0020] Der Polymerisationsprozeß für die Herstellung des Polypropylen Copolymers kann ein kontinuierlicher Prozeß oder ein Chargenprozeß sein, der bekannte Verfahren nutzt und in flüssiger Phase, gegebenenfalls in

Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, oder in der Gasphase oder durch gemischte Flüssigkeits-Gas-Verfahren arbeitet. Der Prozeß wird vorzugsweise in Gegenwart eines stereospezifischen Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatorsystems ausgeführt. Das Copolymer umfaßt Polypropylencopolymere mit einer monomoden sowie Polypropylencopolymere mit einer bimodalen oder multimodalen Molekulargewichtsverteilung.

[0021] Die "Modalität" eines Polymers bezieht sich auf die Form seiner Molekulargewichtsverteilungskurve, d.h. dem Aussehen des Graphs der Polymergewichtsfraktion als Funktion seines Molekulargewichts. Wenn das Polymer in einem Prozeß mit aufeinanderfolgenden Stufen hergestellt wird, der Reaktoren nutzt, die in Reihe verbunden sind, und der in jedem Reaktor verschiedene Bedingungen benutzt, weisen die verschiedenen Fraktionen, die in verschiedenen Reaktoren hergestellt wurden, jeweils ihre eigene Molekulargewichtsverteilung auf. Wenn die Molekulargewichtsverteilungskurven dieser Fraktionen in die Molekulargewichtsverteilungskurve für das gesamte resultierende Polymerprodukt übereinandergelegt werden, zeigt die Kurve zwei oder mehr Maxima oder ist mindestens merklich verbreitert im Vergleich mit den Kurven für die einzelnen Fraktionen. Die Molekulargewichtsverteilung eines derartigen Polymerprodukts, das in zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Schritten hergestellt wurde, wird in Abhängigkeit von der Anzahl der Schritte bimodal oder multimodal genannt.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausführungsform umfaßt das Rohr ein statistisches Propylencopolymer, das 83,0-99,0 Gew.% Propylen und 1 bis 12 Gew.% eines oder mehrerer C_4 - C_8 - α -Olefine und/oder bis zu 5,0 Gew.% Ethylen umfaßt.

[0023] Rohre aus diesen Polypropylenzusammensetzungen zeigen noch bessere Langzeit-Druckfestigkeiten.

[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung weist die Polypropylenzusammensetzung einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min bei 230°C/2,16 kg auf. Bevorzugt sind Schmelzindexwerte von 0,1 bis 5, noch bevorzugter 0,1 bis 2 und insbesondere Schmelzindexwerte unter 1 g/10 min bei 230°C/2,16 kg.

[0025] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Propylencopolymer ein statistisches Polymer.

[0026] Es ist vorteilhaft für die Rohre gemäß der Erfindung, wenn der Anteil an β -Kristallinität des Polypropylencopolymers (bestimmt mittels DSC unter Benutzung der zweiten Wärme) mindestens 50 %, vorzugsweise mindestens 60 %, noch bevorzugter mindestens 70 % und insbesondere mindestens 80 % beträgt.

[0027] Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform umfaßt das Propylencopolymer ein β -Keimbildungsmittel, von denen eine beliebige Substanz aus der Gruppe, gebildet von einem Mischkristall von 5,12-Dihydrochino(2,3-b)acridin-7,14-dion mit Chino(2,3-b)acridin-6,7,13,14(5H,12H)-tetron, N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphtalindicarboxamid und Salzen von Dicarbonsäuren mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen mit Metallen der Gruppe II des Periodensystems oder Gemische dieser Substanzen bevorzugt sind.

[0028] Eine bevorzugte Zusammensetzung umfaßt ein Propylencopolymer, das 89,0-96,0 Gew.% Propylen und 3 bis 10 Gew.% Buten und bis zu 1,0 Gew.% Ethylen umfaßt.

[0029] Es ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine neue Art und Weise des Herstellens von Polypropylen-Druckrohren mit reduzierter Empfindlichkeit der gemessenen Zeiten bis zum Versagen gegenüber der angewandten Umfangsspannung bereitzustellen.

[0030] Die obige Aufgabe wird erreicht, indem eine Polypropylenzusammensetzung, die ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das 73,0-99,9 Gew.% Propylen und 1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C_4 - C_8 - α -Olefine und/oder bis zu 7 Gew.% Ethylen umfaßt, wobei das Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist, zur Herstellung der Druckrohre benutzt wird, deren Verhältnis von der Zeit bis zum Versagen zur Umfangsspannung bei 95°C vor einem Kniepunkt dem folgenden Gleichungstyp entspricht:

$\text{LOG (Umfangsspannung)} = (\text{Steigung}) \cdot \text{LOG (Zeit bis zum Versagen)} + (\text{Konstante}),$

wobei (Steigung) $\geq -0,0300$ ist, wenn das Versagen ein duktiler ist, und wobei die Prüfung gemäß ISO 1167:1996(E) durchgeführt wird.

[0031] Alle bekannten Polypropylenrohre, die dem Stand der Technik entsprechen, zeigen eine erheblich steilere Steigung, d.h. negativere (Steigungs-)werte, in dem Bereich des duktilen Versagens, wenn sie gemäß den obigen Bedingungen geprüft werden.

[0032] In der obigen Gleichung hängt die Größe (Konstante) von der chemischen Zusammensetzung des geprüften Polymers ab, z.B. ob es sich um ein Homo- oder Copolymer handelt. Der Wert der (Konstante) allein gibt keinerlei Hinweis auf die Druckfestigkeitseigenschaften eines Rohrs.

[0033] Es ist noch eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, Polypropylen-Druckrohre mit einer erhöhten Langzeit-Druckfestigkeit, d.h. einem verzögerten Auftreten eines Kniepunkts in ihrem Verhältnis von der Zeit bis zum Versagen zur Umfangsspannung, bereitzustellen.

[0034] Die obige Aufgabe wird gelöst, indem eine Polypropylenzusammensetzung, die ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das 73,0-99,0 Gew.% Propylen und 1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C_4 - C_8 - α -Olefine und/oder bis zu 7 Gew.% Ethylen umfaßt, wobei das Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist, zur Herstellung der Druckrohre benutzt wird, deren Verhältnis von der Zeit bis zum Versagen zur Umfangsspannung bei 95°C vor einem Kniepunkt dem folgenden Gleichungstyp entspricht:

$$\text{LOG (Umfangsspannung)} = (\text{Steigung}) \cdot \text{LOG (Zeit bis zum Versagen)} + (\text{Konstante})$$

und wobei ein Kniepunkt nicht vor 1.500 Stunden Prüfen gemäß ISO 1167:1996(E) auftritt.

[0035] Alle bekannten Rohre aus statistischem Polypropylencopolymer, die dem Stand der Technik entsprechen, weisen einen Kniepunkt von nicht länger als 1500 Stunden auf, wenn sie bei 95°C gemäß ISO 1167:1996(E) druckgeprüft werden. Zum Datum der Einreichung dieser Anmeldung (November 2001) sind nur duktile Versagen und keine nicht duktilen Versagen bei 95°C und 70°C bei Rohren gemäß der Erfindung beobachtet worden, wobei einige Rohre bereits für mehr als 10.000 Stunden geprüft worden sind. Folglich ist kein Kniepunkt beobachtet worden.

[0036] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das statistische Propylencopolymer 90,0-94,0 Gew.% Propylen und 6 bis 10 Gew.% 1-Buten, wobei (Steigung) $\geq -0,0250$ ist.

[0037] Druckrohre aus den obigen Zusammensetzungen aus Propylen/1-Buten-Copolymeren weisen eine sehr flache Steigung in ihrem duktilen Versagensbereich auf.

[0038] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das statistische Propylencopolymer 89,4-95,9 Gew.% Propylen und 4 bis 10 Gew.% 1-Buten und 0,1 bis 0,6 Gew.% Ethylen, wobei (Steigung) $\geq -0,0250$ ist.

[0039] Druckrohre aus Zusammensetzungen, die Terpolymere von Propylen, 1-Buten und kleinen Mengen Ethylen umfassen, weisen auch sehr günstige flache Steigungen in ihrem duktilen Versagensbereich auf.

[0040] Gemäß noch einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das statistische Propylencopolymer 95-97 Gew.% Propylen und 3 bis 5 Gew.% Ethylen, wobei (Steigung) $\geq -0,0220$ ist.

[0041] Druckrohre aus den obigen Zusammensetzungen, die Propylen/Ethylen-Copolymere umfassen, weisen auch sehr günstige flache Steigungen in ihrem duktilen Versagensbereich auf.

Definition des β -Keimbildungsmittels

[0042] Als β -Keimbildungsmittel kann ein beliebiges Keimbildungsmittel benutzt werden, das zum Auslösen der Kristallisation von Polypropylenhomo- und -copolymeren in der hexagonalen oder pseudohexagonalen Modifikation geeignet ist. Mischungen derartiger Keimbildungsmittel können auch eingesetzt werden.

Geeignete Arten von β -Keimbildungsmitteln sind

- Diamidverbindungen vom Dicarbonsäurederivattyp aus C_5 - C_8 -Cycloalkylmonoaminen oder C_6 - C_{12} -aromatischen Monoaminen und C_5 - C_8 -aliphatischen, C_5 - C_8 -cycloaliphatischen oder C_6 - C_{12} -aromatischen Dicarbonsäuren, z.B.
- N,N'-Di- C_5 - C_8 -cycloalkyl-2,6-naphthalindicarboxamid-Verbindungen, wie N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalindicarboxamid und N,N'-Dicyclooctyl-2,6-naphthalindicarboxamid,
- N,N'-Di- C_5 - C_8 -cycloalkyl-4,4-biphenyldicarboxamid-Verbindungen, wie N,N'-Dicyclohexyl-4,4-biphenyldicarboxamid und N,N'-Dicyclopentyl-4,4-biphenyldicarboxamid,
- N,N'-Di- C_5 - C_8 -cycloalkylterephthalamid-Verbindungen, wie N,N'-Dicyclohexylterephthalamid und N,N'-Dicyclopentylterephthalamid,
- N,N'-Di- C_5 - C_8 -cycloalkyl-1,4-cyclohexandicarboxamid-Verbindungen, wie N,N'-Dicyclohexyl-1,4-cyclohexandicarboxamid und N,N'-Dicyclohexyl-1,4-cyclopentandicarboxamid,
- Diamidverbindungen vom Diaminderivattyp aus C_5 - C_8 -Cycloalkylmonocarbonsäuren oder C_6 - C_{12} -aromatischen Monocarbonsäuren und C_5 - C_8 -cycloaliphatischen oder C_6 - C_{12} -aromatischen Diaminen, z.B.
- N,N'- C_6 - C_{12} -Arylen-bis-benzamid-Verbindungen, wie N,N'-p-Phenylen-bis-benzamid und N,N'-1,5-Naphthalin-bis-benzamid,
- N,N'- C_5 - C_8 -Cycloalkyl-bis-benzamid-Verbindungen, wie N,N'-1,4-Cyclopentan-bis-benzamid und N,N'-1,4-Cyclohexan-bis-benzamid,
- N,N'-p- C_6 - C_{12} -Arylen-bis- C_5 - C_8 -cycloalkylcarboxamid-Verbindungen, wie N,N'-1,5-Naphthalin-bis-cyclohexancarboxamid und N,N'-1,4-Phenylen-bis-cyclohexancarboxamid, und
- N,N'- C_5 - C_8 -Cycloalkyl-bis-cyclohexancarboxamid-Verbindungen, wie N,N'-1,4-Cyclopentan-bis-cyclohexancarboxamid und N,N'-1,4-Cyclohexan-bis-cyclohexancarboxamid,
- Diamidverbindungen vom Aminosäurederivattyp aus der Amidierungsreaktion von C_5 - C_8 -Alkyl-, C_5 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{12} -Arylamino-säuren, C_5 - C_8 -Alkyl-, C_5 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{12} -aromatischen Monocarbonsäurechloriden und C_5 - C_8 -Alkyl-, C_5 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{12} -aromatischen Monoaminen, z.B.
- N-Phenyl-5-(N-benzoylamino)pentanamid und N-Cyclohexyl-4-(N-cyclohexylcarbonylamino)benzamid.

[0043] Weitere geeignete β -Keimbildungsmittel sind

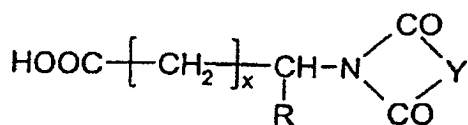
- Verbindungen vom Chinacridontyp, z.B. Chinacridon, Dimethylchinacridon und Dimethoxychinacridon,
- Verbindungen vom Chinacridonchinontyp, z.B. Chinacridonchinon, ein Mischkristall von 5,12-Dihydro(2,3b)acridin-7,14-dion mit Chino(2,3b)acridin-6,7,13,14-(5H,12H)-tetron und Dimethoxychinacridonchinon und
- Verbindungen vom Dihydrochinacridontyp, z.B. Dihydrochinacridon, Dimethoxydihydrochinacridon und Dibenzodihydrochinacridon.

[0044] Noch weitere geeignete β -Keimbildungsmittel sind

- Dicarbonsäuresalze von Metallen der Gruppe IIa des Periodensystems, z.B. Pimelinsäure-Calciumsalz und Suberinsäure-Calciumsalz; und
- Mischungen von Dicarbonsäuren und Salzen von Metallen der Gruppe IIa des Periodensystems.

[0045] Noch weitere geeignete β -Keimbildungsmittel sind

- Salze von Metallen der Gruppe IIa des Periodensystems und Imidosäuren der Formel



wobei $x = 1$ bis 4; $R = \text{H}$, $-\text{COOH}$, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl oder C_6 - C_{12} -Aryl und $Y = C_1$ - C_{12} -Alkyl-, C_5 - C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 - C_{12} -arylsubstituierte bivalente C_6 - C_{12} -aromatische Reste, z.B.

Calciumsalze von Phthaloylglycin, Hexahydrophthaloylglycin, N-Phthaloylalanin und/oder N-4-Methylphthaloylglycin.

[0046] Bevorzugte β -Keimbildungsmittel sind ein beliebiges aus N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalindicarboxa-

mid, den β -Keimbildungsmitteln von EP 177 961 und denen von EP 682 066 oder Mischungen davon.

[0047] Das Propylencopolymer, das mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist, wird vorzugsweise durch Schmelzmischen des Propylencopolymer-Basisharztes mit 0,0001 bis 2,0 Gew.%, bezogen auf das benutzte Propylencopolymer, an β -Keimbildungsmitteln bei Temperaturen von 175 bis 250°C und Abkühlen und Kristallisieren der Schmelze gemäß Verfahren, die dem Stand der Technik entsprechen, hergestellt.

Definition von Rohr

[0048] Der Begriff "Rohr", wie er hierin benutzt wird, soll Rohre in dem engeren Sinn sowie Zusatzteile, wie Anschlußstücke, Ventile und alle Teile, die gewöhnlich für z.B. ein Heißwasserrohrleitungssystem notwendig sind, umfassen.

[0049] Rohre gemäß der Erfindung umfassen auch ein- und mehrschichtige Rohre, wobei zum Beispiel eine oder mehrere der Schichten eine Metallschicht ist, und die eine Klebstoffschicht enthalten können. Andere Konstruktionen von Rohren, z.B. gewellte Rohre, sind ebenfalls möglich.

[0050] Die Propylenzusammensetzungen, die gemäß der Erfindung für Rohre benutzt werden, können gebräuchliche Hilfsmaterialien enthalten, z.B. bis zu 40 Gew.% Füllstoffe und/oder 0,01 bis 2,5 Gew.% Stabilisatoren und/oder 0,01 bis 1 Gew.% Verarbeitungshilfsstoffe und/oder 0,1 bis 1 Gew.% Antistatikmittel und/oder 0,2 bis 3 Gew.% Pigmente und/oder Verstärkungsmittel, z.B. Glasfasern, jeweils bezogen auf die benutzte Propylenzusammensetzung.

[0051] Für die vorliegende Erfindung ist die Färbung der Propylenzusammensetzung größtenteils bedeutungslos; bestimmte Pigmente, z.B. Pigmente, die hochaktive α -Keimbildungsmittel sind, können jedoch nicht verwendet werden.

Herstellung der Rohre

[0052] Rohre gemäß der Erfindung werden hergestellt, indem zuerst das Propylenpolymer in einem Extruder bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 250°C plastifiziert wird und es dann durch eine ringförmige Düse extrudiert und abgekühlt wird.

[0053] Die Extruder zum Herstellen der Rohre können Einschneckenextruder mit einem L/D von 20 bis 40 oder Doppelschneckenextruder oder Extruderkaskaden homogenisierender Extruder (Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder) sein. Eine Schmelzpumpe und/oder ein statischer Mischer können gegebenenfalls zusätzlich zwischen dem Extruder und dem Ringextruderkopf benutzt werden. Ringförmige Düsen mit Durchmesser im Bereich von ungefähr 16 bis 2.000 mm und noch größer sind möglich.

[0054] Die Schmelze, die aus dem Extruder kommt, wird zuerst über einen ringförmigen Querschnitt über konisch angeordnete Löcher verteilt und dann in die Kern/Düse-Kombination über einen Spiralverteiler oder ein Sieb eingespeist. Falls notwendig, können Stauringe oder andere strukturelle Elemente zum Gewährleisten eines gleichförmigen Schmelzflusses zusätzlich vor dem Düsenauslaß installiert werden.

[0055] Nach dem Verlassen der ringförmigen Düse wird das Rohr über einen Kalibrierdorn abgezogen, was gewöhnlich vom Abkühlen des Rohrs mittels Luftkühlung und/oder Wasserkühlung, gegebenenfalls auch mit innerer Wasserkühlung, begleitet ist.

Experimenteller Teil – Herstellung der Polymerzusammensetzungen

Basisharz I

[0056] Das Propen-1-Buten-Copolymer wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Polymerisationssystem unter Benutzung von Propen, 1-Buten, der Katalysatorverbindung C und Co-Katalysatoren (Triethylaluminium (TEAL), Elektronendonator (CMDMS)) polymerisiert.

Katalysatorverbindung C

[0057] Als Katalysatorverbindung C wird ein im Handel erhältlicher Ziegler-Natta-Katalysator (Titanchlorid-Katalysator auf $MgCl_2$ -Träger), der zur Herstellung von Polypropylencopolymeren in einer Monomersus-

pension geeignet ist, benutzt.

Polymerisation

[0058] Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Vorpolymerisationsreaktor und einem Hauptpolymerisationsreaktor durchgeführt. Die Temperaturen, Drücke, Katalysator-, Monomer- und Wasserstoffeinspeisung in den separaten Polymerisationsschritten sowie die Polymerkonzentration in dem Hauptreaktor werden konstant gehalten. Die molare Masse des Copolymers wird durch Zugeben von Wasserstoffgas gesteuert. Die Wasserstoffkonzentration in der Mischung der flüssigen Monomere wird kontinuierlich mittels Gaschromatographie gemessen. Die wichtigen Verarbeitungsparameter und die analytischen Ergebnisse des resultierenden Polymers sind in Tabelle 1 aufgelistet.

[0059] Der erste Polymerisationsschritt wird in einem kleinen Reaktor (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) durchgeführt, wobei ein Überschuß einer flüssigen Mischung der Monomere Propen und 1-Buten für 9 Minuten bei 20°C vopolymerisiert wird. Daher wird die Katalysatorverbindung C, die mit den Co-Katalysatorverbindungen Triethylaluminium (TEAL) und Cyclohexyl-methyl-dimethoxysilan (CMDMS) als externer Elektronendonator gemischt ist, kontinuierlich in die Vorpolymerisationseinheit eingefüllt.

[0060] Das Vorpolymer (Produkt A) wird kontinuierlich aus der Vorpolymerisationseinheit entfernt und in das Hauptreaktorsystem (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) übergeleitet, wo unter Überschuß einer flüssigen Mischung der Monomere Propen und 1-Buten das endgültige Copolymer (B) gebildet wird. Weiterhin wird eine Mischung der Monomere (Propen/1-Buten) und Wasserstoff (zur Steuerung der molaren Masse) kontinuierlich in den Hauptreaktor eingespeist. Die Polymerkonzentration wird bei 517 g/l konstant gehalten. Ein Teil des Reaktorinhalts (Polymer-/Monomerüberschuß) wird kontinuierlich aus dem Reaktor in eine Entgasungseinheit entfernt, um das gebildete Copolymer (B) durch Verdampfung von der nichtumgesetzten Monomermischung zu trennen.

[0061] Das abgetrennte Copolymer (B), Basisharz I, wurde einer Dampfbehandlung unterzogen, um die nichtumgesetzten Monomere und flüchtige Substanzen zu entfernen, und dann getrocknet.

Basisharz II

[0062] Das Propen-1-Buten-Copolymer wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Polymerisationssystem unter Benutzung von Propen, 1-Buten, der Katalysatorverbindung F und Co-Katalysatoren (Triethylaluminium (TEAL), Elektronendonator (DCPDMS)) polymerisiert.

Katalysatorverbindung F

[0063] Als Katalysatorverbindung F wird ein im Handel erhältlicher Ziegler-Natta-Katalysator (Titanchlorid-Katalysator auf $MgCl_2$ -Träger), der zur Herstellung von Polypropylen-copolymeren in einer Monomersuspension geeignet ist, benutzt.

Polymerisation

[0064] Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Vorpolymerisationsreaktor und einem Hauptpolymerisationsreaktor durchgeführt. Die Temperaturen, Drücke, Katalysator-, Monomer- und Wasserstoffeinspeisung in den separaten Polymerisationsschritten sowie die Polymerkonzentration in dem Hauptreaktor werden konstant gehalten. Die molare Masse des Copolymers wird durch Zugeben von Wasserstoffgas gesteuert. Die Wasserstoffkonzentration in der Mischung der flüssigen Monomere wird kontinuierlich mittels Gaschromatographie gemessen. Die wichtigen Verarbeitungsparameter und die analytischen Ergebnisse des resultierenden Polymers sind in Tabelle 1 aufgelistet.

[0065] Der erste Polymerisationsschritt wird in einem kleinen Reaktor (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) durchgeführt, wobei ein Überschuß von Propen und 1-Buten für 9 Minuten bei 20°C vopolymerisiert wird. Die Katalysatorverbindung F, die mit den Co-Katalysatorverbindungen Triethylaluminium (TEAL) und Dicyclopentylidimethoxysilan (DCPDMS) als externer Elektronendonator gemischt ist, wird kontinuierlich in die Vorpolymerisationseinheit eingefüllt.

[0066] Das Vorpolymer (Produkt D) wird kontinuierlich aus der Vorpolymerisationseinheit entfernt und in das Hauptreaktorsystem (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) übergeleitet, wo unter Überschuß einer flüssi-

gen Mischung der Monomere Propen und 1-Buten das endgültige Copolymer (E) gebildet wird. Weiterhin wird eine Mischung der Monomere (Propen/Ethen) und Wasserstoff (zur Steuerung der molaren Masse) kontinuierlich in den Hauptreaktor eingespeist. Die Polymerkonzentration wird bei 513 g/l konstant gehalten. Ein Teil des Reaktorinhalts (Polymer-/Monomerüberschuß) wird kontinuierlich aus dem Reaktor in eine Entgasungseinheit entfernt, um das gebildete Copolymer (E) durch Verdampfung von der nichtumgesetzten Monomermischung zu trennen.

[0067] Das abgetrennte Copolymer (E), Basisharz II, wurde einer Dampfbehandlung unterzogen, um die nichtumgesetzten Monomere und flüchtige Substanzen zu entfernen, und dann getrocknet.

Basisharz III

[0068] Das Propen-Ethen-1-Buten-Terpolymer wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Polymerisationssystem unter Benutzung von Propen, Ethen, 1-Buten, der Katalysatorverbindung J und Co-Katalysatoren (Triethylaluminium (TEAl), Elektronendonator (CMDMS)) polymerisiert.

Katalysatorverbindung J

[0069] Als Katalysatorverbindung J wird ein im Handel erhältlicher Ziegler-Natta-Katalysator (Titanchlorid-Katalysator auf MgCl_2 -Träger), der zur Herstellung der Polypropylerterpolymere in einer Monomersuspension geeignet ist, benutzt.

Polymerisation

[0070] Die Polymerisation wird kontinuierlich in einem Vorpolymerisationsreaktor und einem Hauptpolymerisationsreaktor durchgeführt. Die Temperaturen, Drücke, Katalysator-, Monomer- und Wasserstoffeinspeisung in den separaten Polymerisationsschritten sowie die Polymerkonzentration in dem Hauptreaktor werden konstant gehalten. Die molare Masse des Terpolymers wird durch Zugeben von Wasserstoffgas gesteuert. Die Wasserstoffkonzentration in der Mischung der flüssigen Monomere wird kontinuierlich mittels Gaschromatographie gemessen. Die wichtigen Verarbeitungsparameter und die analytischen Ergebnisse des resultierenden Polymers sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

[0071] Der erste Polymerisationsschritt wird in einem kleinen Reaktor (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) durchgeführt, wobei ein Überschuß einer flüssigen Mischung der Monomere Propen und 1-Buten für 9 Minuten bei 20°C vorpolymerisiert wird. Daher wird die Katalysatorverbindung J, die mit den Co-Katalysatorverbindungen Triethylaluminium (TEAl) und Cyclohexyl-methyl-dimethoxysilan (CMDMS) als externer Elektronendonator gemischt ist, kontinuierlich in die Vorpolymerisationseinheit eingefüllt.

[0072] Das Vorpolymer (Produkt K) wird kontinuierlich aus der Vorpolymerisationseinheit entfernt und in das Hauptreaktorsystem (ausgerüstet mit Rührer und Kühlsystem) übergeleitet, wo unter Überschuß einer flüssigen Mischung der Monomere Propen und 1-Buten unter Zugabe von Ethen das endgültige Terpolymer (L) gebildet wird. Weiterhin wird eine Mischung der Monomere (Propen/1-Buten/Ethen) und Wasserstoff (zur Steuerung der molaren Masse) kontinuierlich in den Hauptreaktor eingespeist. Die Polymerkonzentration wird bei 542 g/l konstant gehalten. Ein Teil des Reaktorinhalts (Polymer-/Monomerüberschuß) wird kontinuierlich aus dem Reaktor in eine Entgasungseinheit entfernt, um das gebildete Terpolymer (L) durch Verdampfung von der nichtumgesetzten Monomermischung zu trennen.

[0073] Das abgetrennte Terpolymer (L), Basisharz III, wurde einer Dampfbehandlung unterzogen, um die nichtumgesetzten Monomere und flüchtige Substanzen zu entfernen, und dann getrocknet.

Tabelle 1		Basisharze		
Parameter	Einheit	I	II	III
Katalysatorsystem und -konzentration				
TEAl/CMDMS	g/g	4,85	-	4,85
TEAl/DCPDMS	g/g	-	4,85	-
TEAl/Ti	g/g	218	315	317
TEAl/Ti	mol/mol	91	132	133
Vorpolymerisationsreaktor/Flüssige Monomerphase				
Katalysatorverbindung	-	C	F	J
Einspeisung	g/h	4,04	2,78	3,18
Katalysatorverbindung				
Druck	Bar	34	34	34
Temperatur	°C	20	20	20
Mittlere Verweilzeit	min	9	9	9

Tabelle 1		Basisharze		
Parameter	Einheit	I	II	III
Hauptreaktor/Flüssige Monomerphase				
Druck	Bar	34	34	34
Temperatur	°C	65	65	65
Durchschnittl. Verweilzeit des Katalysators	min	1,48	1,46	1,50
Polymerkonzentration in Reaktor (stationär)	g/l	517	513	542
Einspeisung Propylen/1-Buten-Mischung	kg/h	130	130	134
Butengehalt in Monomereinspeisung	Vol. %	12,5	13,0	22,0
Ethyleneinspeisung	kg/h	-	-	0,8
H ₂ -Konzentration basierend auf Monomereinspeisung	ppm	95	210	110
Polymerherstellungsrates Endprodukt	kg/h	41,0	30,0	49,5
Endprodukt	-	B	E	K
Analytische Ergebnisse				
Schmelzindex (230°/2,16 kp)	g/10 min	0,27	0,41	0,32
Ethylengehalt in Copolymer	Gew. %	0	0	0,6
Butengehalt in Copolymer	Gew. %	6,2	6,6	6,1
in kaltem Xylen lösliche Stoffe	Gew. %	3,8	2,7	4,1
Schmelztemperatur	°C	145	142	142

Beispiel 1 (Erfindung):

[0074] Das Propen-1-Buten-Copolymerpulver (Basisharz I) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol und 2 % Masterbatch A gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Beispiel 2 (Erfindung):

[0075] Das Propen-1-Buten-Copolymerpulver (Basisharz II) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol und 2 % Masterbatch A gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Beispiel 3 (Erfindung):

[0076] Das Propen-Ethen-1-Buten-Terpolymerpulver (Basisharz III) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol und 2 % Masterbatch A gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Beispiel 4 (Erfindung):

[0077] Das Propen-Ethen-1-Buten-Terpolymerpulver (Basisharz III) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol und 0,1 % Calciumpimelat gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Beispiel 5 (Erfindung):

[0078] Das im Handel erhältliche Propen-Ethen-Copolymer Borealis RA130E wurde mit 0,5 % Dioctyldecyl-3,3'-thiodipropionat und 2 % Masterbatch A gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Vergleichsbeispiel 1:

[0079] Das Propen-1-Buten-Copolymerpulver (Basisharz I) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Vergleichsbeispiel 2:

[0080] Das Propen-1-Buten-Copolymerpulver (Basisharz II) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Vergleichsbeispiel 3:

[0081] Das Propen-Ethen-1-Buten-terpolymerpulver (Basisharz III) wurde mit 0,07 % Calciumstearat, 0,25 % Pentaerythrit-tetrakis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 0,1 % Tris(2,4-ditert-butylphenyl)phosphit, 0,25 % 3,3',3',5,5',5'-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylen-2,4,6-triyl)tri-p-kresol gemischt und in einer herkömmlichen Compoundieranlage pelletiert.

Vergleichsbeispiel 4:

[0082] Als Vergleichsbeispiel 4 wurde eine im Handel erhältliche Sorte eines Propen-Ethen-Copolymers (Borealis RA130E) benutzt.

Vergleichsbeispiel 5:

[0083] Als Vergleichsbeispiel 5 wurde eine im Handel erhältliche Sorte eines Propen-Homopolymers (Borealis BE60-7032) benutzt.

Masterbatch A

[0084] Masterbatch A ist ein im Handel erhältliches Produkt, das auf Polypropylen basiert und das Chinacridon-Pigment "Chinquasia Gold" als β -Keimbildungsmittel enthält.

Zusammensetzung von Masterbatch A:

49.75 %	Polypropylen
0.25 %	Chinacridon-Pigment Orange 48
2 %	Rußpigment Schwarz 7
4 %	Cr/Sb/Ti-Oxid-Pigment Braun 24
1 %	Chromoxid-Pigment Grün 17
1 %	Ni/Sb/Ti-Oxid-Pigment Gelb 53
42 %	TiO ₂ -Pigment Weiß 6

Calciumpimelat

[0085] 1 Mol Pimelinsäure wurde mit 1 mol Calciumcarbonat in einer Mischung aus Ethanol und Wasser bei 60-80°C reagiert. Das hergestellte Calciumpimelat wurde filtriert und getrocknet.

Beschreibung der Meßverfahren

Bestimmung der β -Kristallinität

[0086] Die β -Kristallinität wurde mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry (DSC)) bestimmt. DSC wurde gemäß ISO 3146/Teil 3/Verfahren C2 mit einer Abtastrate von 10°C/min durchgeführt. Der Anteil an β -Modifikation wurde aus der zweiten Wärme mittels der folgenden Formel berechnet:

$$\beta\text{-Flächeninhalt}/(\alpha\text{-Flächeninhalt} + \beta\text{-Flächeninhalt})$$

[0087] Da die thermodynamisch instabile β -Modifikation bei Temperaturen über 150°C beginnt, in die stabilere α -Modifikation umgewandelt zu werden, wird ein Teil der β -Modifikation in dem Erwärmungsprozeß der DSC-Messung überführt. Der mittels DSC bestimmte Anteil an β -PP ist daher geringer, als wenn er gemäß dem Verfahren von Turner-Jones mittels WAXS (A. Turner-Jones u.a., Makromol. Chem 75 (1964) 134) gemessen wird.

[0088] "Zweite Wärme" bedeutet, daß die Probe gemäß ISO 3146/Teil 3/Verfahren C2 bei einer Rate von 20°C/min ein erstes Mal erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt wird. Die Probe wird dann ein zweites Mal erwärmt, auch gemäß ISO 3146/Teil 3/Verfahren C2. Diese zweite Wärme ist zur Messung und Berechnung von Bedeutung.

[0089] Während der "ersten Wärme" wird die gesamte thermische Vorgeschichte der Probe, die zu einer unterschiedlichen kristallinen Struktur führt, die typischerweise von unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen und/oder -verfahren herrührt, vernichtet. Bei Benutzung der zweiten Wärme zur Bestimmung der β -Kristallinität ist es möglich, Proben ohne Rücksicht auf die Art und Weise, wie die Proben ursprünglich hergestellt wurden, zu vergleichen.

XCS (in kaltem Xylen lösliche Stoffe)

[0090] Die xylene löslichen Stoffe wurden bei 23°C gemäß ISO 6427 bestimmt. Xylene lösliche Stoffe werden als das Gewichtsprozent definiert, das in Lösung bleibt, nachdem die Polymerprobe in heißem Xylen gelöst und die Lösung auf 23°C abkühlen gelassen wird.

Schmelzindex

[0091] Die Schmelzindices wurden mit einer Last von 2,16 kg bei 230°C gemessen. Der Schmelzindex ist die Menge an Polymer in Gramm, die der Prüfapparat, der auf DIN 53 735 genormt ist, innerhalb von 10 Minuten bei einer Temperatur von 230°C unter einem Gewicht von 2,16 kg extrudiert.

Biegeversuch

[0092] Der Biegeversuch wurde gemäß dem Verfahren von ISO 178 unter Benutzung von spritzgegossenen Prüfkörpern, wie in EN ISO 1873-2 beschrieben (80 × 10 × 4 mm), ausgeführt.

Kerbschlagzähigkeit nach Charpy

[0093] Die Kerbschlagzähigkeit nach Charpy wurde gemäß ISO 179/1eA bei 23°C unter Benutzung von spritzgegossenen Prüfkörpern, wie in EN ISO 1873-2 beschrieben (80 × 10 × 4 mm), ausgeführt.

Umfangsspannungsprüfung

[0094] Die Umfangsspannungsprüfungen wurden gemäß ISO 1167:1996(E) durchgeführt. Für eine bessere Vergleichbarkeit und auch aus praktischen Gründen (Erhältlichkeit der Daten) wurden nur Daten bei 95°C in dieser Anwendung benutzt.

Tabelle 2

Grundpolymerdaten												
Basisharz Beispiel Bemerkung Keimbildung	BE60		RAL30E		Basisharz I		Basisharz II		Basisharz III			
	CE 5		CE 4	E 5	CE 1	E 1	CE 2	E 2	CE 3		E 3	E 4
	C2-Raco		C4-Raco		C4-Raco		C4-Raco		C2C3C4-Raco			
	β	α	β	α	β	α	β	α	β	α	β	
β -Keimbildungsmittel												
Masterbatch A	ppm	12000		12000		20000		20000		20000		1000
Calciumpimelat	ppm											

Analytische und mechanische Ergebnisse												
Schmelzindex	230/2,16	g/10'	0,3	0,19	0,20	0,21	0,25	0,31	0,35	0,33	0,35	0,35
DSC	Tm	°C	152	143	132	143	135	143	134	140	131	133
			168		146		149		148		144	145
			90	81	62	80	67	92	69	78	63	66
β -Keimbildung	Hm	J/g	21		16		12		12		12	15
			124	103	109	102	108	98	106	99	104	105
			81		80		84		85		84	81
IR	Ethylen 1-Buten	Gew. %		4,2	4,2				8,6	0,6	0,6	0,6
						8,3	8,3	8,6	8,6	8,2	8,2	8,2
			2,3	6,9	7,5	3,1	2,1	2,2	2,8	3,2	3,4	2,9
Extraktion	XCS	%	85	18	90	12	82	9	74	11	84	76
ISO 179, gekerbt	+ 23 °C	kJ/m ²										
Biegeversuch	Biegemod.	MPa	1215	828	740	972	959	1051	998	949	902	888

Zeiten bis zum Versagen [h]/Versagensmodus												
Umfangsspannung bei 95 °C	3,5 MPa	7845/nD	7663/nD	6298/D	13000 ip	13000 ip	4323/nD	13000 ip	12000 ip	12000 ip	12000 ip	12000 ip
	3,8 MPa	6946/nD	3020/nD	59/D	7185/nD	5885/D		10558/D	6712/nD	5269/D	5317/D	5317/D
	4,0 MPa	6511/nD	2264/nD	7/D		248/D		1301/D	199/D	199/D	204/D	204/D
	4,2 MPa		1079/nD		2855/nD	49/D	2860/nD	71/D	2499/nD	37/D	36/D	36/D
	4,5 MPa	2769/nD	684/nD		1151/nD	6/D	866/nD	8/D	1022/nD	6/D	5/D	5/D
	4,9 MPa		220/D									
	5,0 MPa	1939/nD	120/D									
	5,1 MPa		80/D									
	5,2 MPa		44/D									
	5,5 MPa	726/D										
	6,0 MPa	58/D										

[0095] Versagensmodi:

D ... duktiles Versagen

nD ... nicht duktiles Versagen

ip ... Prüfen ist andauernd, kein Versagen bis zur angegebenen Zeit.

[0096] Die Vergleichsbeispiele CE4 und CE5 zeigen sowohl duktiles als auch nicht duktiles Versagen bei 95°C. Eine Regressionsgerade durch die Punkte nicht duktilen Versagens, wenn sie in ein log/log-Diagramm, wie früher erklärt, gelegt wird, ist steiler als eine durch die Punkte duktilen Versagens (für jedes Beispiel), wenn sie in ein log/log-Diagramm gelegt wird. Daher zeigen alle der Vergleichsbeispiele CE4 und CE5 einen Kniepunkt. Andererseits zeigen die Beispiele E1-E4 gemäß der Erfindung keine Punkte nicht duktilen Versagens; alle Versagenspunkte, die die Rohre, die „ip – andauernd“ sind, umfassen, liegen auf einer geraden Linie. Das Prüfen wird seit mehr als einem Jahr (d.h. 12.000 und 13.000 Stunden) durchgeführt und nur Punkte duktilen Versagens können für die Extrapolation benutzt werden, um die extrapolierte Lebensdauer bei 50°C zu erhalten.

[0097] Die längsten Kniepunkte bei 95°C für die gegenwärtige Technik sind bei den folgenden Zeiten: CE1 < 1151 h (nD); CE2 < 866 h (nD); CE3 < 1022 h (nD); CE4: zwischen 220 h (D) und 684 h (nD); CE5: zwischen 726 h (D) und 1939 h (nD).

[0098] Die Beispiele gemäß der Erfindung (E1 bis E4) zeigen keine Kniepunkte bei Zeiten > 5885 h (D) für E1; > 10558 h (D) für E2; > 5269 h (D) für E3 und > 5217 h (D) für E4 und bei Zeiten von > 12.000 h und > 13.000 h sind alle Rohre noch andauernd. Nur eine gerade Linie liegt für E1 bis E4 vor, daher werden höhere Spannungsniveaus erreicht, wenn auf niedrigere Temperaturen auf 10 bis 50 Jahre extrapoliert wird.

[0099] Wenn man die Steigungen von CE1 bis CE5 vergleicht, wird offensichtlich, daß sie steiler sind als die Steigungen von E1 bis E4 in ihrem duktilen Bereich. E3 und E4, zwei beta-nukleierte Ethen-Propen-Buten-Terpolymere, zeigen, wenn sie mit CE3, einem nicht beta-nukleierten Terpolymer aus dem gleichen Basisharz, verglichen werden, daß die gleichen Phänomene, wie stark verlängerter oder nicht vorliegender Kniepunkt und eine flachere duktile Gerade, auch für Ethen-Propen-Buten-Terpolymere gelten.

[0100] E1 und E2, zwei beta-nukleierte Propen-Buten-Copolymere, zeigen, wenn sie mit CE1 und CE2, die nicht beta-nukleierte Copolymere aus dem gleichen Basisharz sind, verglichen werden, daß die gleichen Phänomene, wie stark verlängerter oder nicht vorliegender Kniepunkt und eine flachere duktile Gerade, auch für Propen-Buten-Terpolymere gelten.

[0101] E5, ein beta-nukleiertes Ethen-Propen-Copolymer, zeigt, wenn es mit CE4, einem nicht beta-nukleierten Copolymer aus dem gleichen Basisharz, verglichen wird, daß die gleichen Phänomene, wie stark verlängerter oder nicht vorliegender Kniepunkt und eine flachere duktile Gerade, auch für Ethen-Propen-Copolymere gelten.

[0102] Das Diagramm in [Fig. 1](#) ist eine log/log-Darstellung der Vergleichsbeispiele CE4 und CE5 und dem erfindungsgemäßen Beispiel E2. Die Geraden, die durch die Datenpunkte von CE4 und CE5 gezogen werden, werden von Hand gezogen. Es ist jedoch deutlich sichtbar, daß für jeden Datensatz, mit Ausnahme von E2, ein ausgeprägter Kniepunkt am Schnittpunkt der jeweiligen duktilen und nicht duktilen Regressionsgeraden vorliegt. Es ist auch deutlich sichtbar, daß die Steigungen der Regressionsgeraden von CE4 und CE5 in ihrem duktilen Bereich steiler sind als die Steigung der Regressionsgerade von E2. Die Anzahl der Datenpunkte in dem nicht duktilen Bereich von CE4 und CE5 ist verschieden von der Anzahl der Daten, die in Tabelle 2 dargestellt ist. Dies ändert die Zeit des Auftretens eines Kniepunkts oder die Steigung der Regressionsgeraden in dem duktilen Bereich jedoch nicht.

[0103] Die Regressionsgerade durch die Datenpunkte duktilen Versagens von E2 ist exakt berechnet und die Gleichung der Regressionsgeraden (die eigentlich eine polynomische Regressionskurve ist, die als eine gerade Linie in der doppelt logarithmischen Darstellung erscheint) ist in [Fig. 1](#) enthalten. Der Exponent in der Gleichung ist was hierin als (Steigung) bezeichnet wird.

[0104] Der einzelne Datenpunkt, der als E2 (i.p.) gekennzeichnet ist, was bedeutet, daß das Rohr noch geprüft wird, ist in der Regressionsanalyse nicht enthalten. Dieser Datenpunkt wird sich mit fortschreitender Zeit langsam zur rechten Seite des Diagramms bewegen und er wird entweder der erste Punkt nicht duktilen Versagens dieser Datenreihe (nach mehr als 13.000 Stunden!) oder noch ein weiterer Punkt duktilen Versagens werden.

Patentansprüche

1. Druckrohr mit erhöhter Langzeit-Druckfestigkeit, aufweisend eine Polypropylenzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Polypropylenzusammensetzung ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das

73,0 bis 99,0 Gew.% Propylen und

1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C₄- bis C₈- α -Olefine und/oder bis zu 7,0 Gew.% Ethylen umfaßt, wobei das statistische Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist.

2. Rohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Propylencopolymer

83,0 bis 99,0 Gew.% Propylen und

1 bis 12 Gew.% eines oder mehrerer C₄- bis C₈- α -Olefine und/oder bis zu 5,0 Gew.% Ethylen umfaßt.

3. Rohr nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polypropylenzusammensetzung einen Schmelzindex von 0,1 bis 10 g/10 min bei 230°C/2,16 kg aufweist.

4. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an β -Kristallinität des statistischen Polypropylencopolymers (bestimmt mittels DSC unter Benutzung der zweiten Wärme) mindestens 50 % beträgt.

5. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Propylencopolymer ein β -Keimbildungsmittel umfaßt.

6. Rohr nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das β -Keimbildungsmittel eine beliebige Substanz aus der Gruppe gebildet von einem Mischkristall von 5,12-Dihydrochino(2,3-b)acridin-7,14-dion mit Chino(2,3-b)acridin-6,7,13,14(5H,12H)tetron, N,N'-Dicyclohexyl-2,6-naphthalindicarboxamid und Salzen von Dicarbonsäuren mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen mit Metallen der Gruppe II des Periodensystems oder Gemische dieser Substanzen umfaßt.

7. Rohr nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Propylencopolymer

89,0 bis 96,0 Gew.% Propylen und

3 bis 10 Gew.% Buten und bis zu

1,0 Gew.% Ethylen umfaßt.

8. Benutzung einer Polypropylenzusammensetzung, die ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das 73,0 bis 99,0 Gew.% Propylen und

1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C₄- bis C₈- α -Olefine und/oder bis zu 7 Gew.% Ethylen umfaßt,

wobei das statistische Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist, zur Herstellung von Druckrohren, deren Verhältnis von der Zeit bis zum Versagen zur Umfangsspannung bei 95°C vor einem Kniepunkt dem folgenden Gleichungstyp entspricht:

$$\text{LOG (Umfangsspannung)} = (\text{Steigung}) \cdot \text{LOG (Zeit bis zum Versagen)} + (\text{Konstante}),$$

wobei (Steigung) $\geq -0,0300$ ist, wenn das Versagen ein duktiles ist, und wobei die Prüfung gemäß ISO 1167:1996(E) durchgeführt wird.

9. Benutzung einer Polypropylenzusammensetzung, die ein statistisches Propylencopolymer umfaßt, das 73,0 bis 99,0 Gew.% Propylen und

1 bis 20 Gew.% eines oder mehrerer C₄- bis C₈- α -Olefine und/oder bis zu 7 Gew.% Ethylen umfaßt,

wobei das statistische Propylencopolymer mindestens teilweise in der β -Modifikation kristallisiert ist, zur Herstellung von Druckrohren, deren Verhältnis von der Zeit bis zum Versagen zur Umfangsspannung bei 95°C vor einem Kniepunkt dem folgenden Gleichungstyp entspricht:

$$\text{LOG (Umfangsspannung)} = (\text{Steigung}) \cdot \text{LOG (Zeit bis zum Versagen)} + (\text{Konstante}),$$

und wobei ein Kniepunkt nicht vor 1.500 Stunden Prüfen gemäß ISO 1167:1996(E) auftritt.

10. Benutzung nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Propylencopolymer

90,0 bis 94,0 Gew.% Propylen und

6 bis 10 Gew.% 1-Buten umfaßt,
wobei (Steigung) $\geq -0,0250$ ist.

11. Benutzung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Propylencopolymer

89,4 bis 95,9 Gew.% Propylen und
4 bis 10 Gew.% 1-Buten und
0,1 bis 0,6 Gew.% Ethylen umfaßt,
wobei (Steigung) $\geq -0,0250$ ist.

12. Benutzung nach einem der Ansprüche 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß das statistische Propylencopolymer

95 bis 97 Gew.% Propylen und
3 bis 5 Gew.% Ethylen umfaßt,
wobei (Steigung) $\geq -0,0220$ ist.

13. Mehrschichtiges Rohr, wobei mindestens eine der Schichten ein statistisches Propylencopolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 12 aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

