



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 10 348 T2 2004.06.24

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 038 137 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 10 348.7

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/23088

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 970 156.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/20789

(86) PCT-Anmeldetag: 05.10.1999

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 13.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 27.09.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 13.08.2003

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 24.06.2004

(51) Int Cl.⁷: F16L 9/12
C08L 81/06

(30) Unionspriorität:

103198 P 06.10.1998 US
411921 04.10.1999 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Solvay Advanced Polymers, LLC, Alpharetta, Ga.,
US

(72) Erfinder:

EL-HIBRI, J., Mohammed, Atlanta, US;
DICKINSON, L., Barry, Alpharetta, US

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: KLEMPNERARTIKEL AUS POLYARYLETHERSULFONEN

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 eingelebt, 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 vorliegende Anmeldung beansprucht den Zeitrang der US-Anmeldung Nr. 60/103,198, eingereicht am 6. Oktober 1998.

[0002] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Installationsgegenstände, die aus einem thermoplastischen Harz hergestellt sind und die zur Anwendung auf den Heißwassersektor besonders geeignet sind. Im Spezielleren bezieht sich diese Erfindung auf Installationsgegenstände, die zum Gebrauch in Heißwasseranwendungen besonders geeignet sind und worin das zur Herstellung der Installationsgegenstände verwendete thermoplastische Harz ein Gemisch aus zwei Poly(arylethersulfonen) umfaßt. Das Gemisch bietet eine hervorragende Retention der Zugdehnung nach andauernder Einwirkung von heißem Wasser.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0003] Rohre, Rohrfittings wie "Kniee" und Rohrkuppler, Ventile und Versorgungshauptleitungen sowie auch andere Installationsartikel werden in Systemen zum Verteilen von Wasser und anderen Flüssigkeiten in unterschiedlichen Anwendungen eingesetzt. Vermutlich die üblichste Anwendung ist die Wasserversorgung von Häusern, Wohnungen und Betriebs- und anderen Industriebauten zur Anwendung durch die Bewohner für Trink-, Koch-, Reinigungs- und andere Sanitärzwecke. Viele Jahre hindurch war das zur Herstellung der Rohre, Armaturen, Kupplungen und anderer Installationsgegenstände verwendete Standardmaterial aus Metall, hauptsächlich Kupfer und Messing. In jüngster Zeit hat sich jedoch die Industrie der Anwendung von alternativen Materialien zur Herstellung derartiger Installationsgegenstände zugewandt. Heuteztutage werden insbesondere Kunststoffmaterialien in großem Umfang verwendet. Kunststoffe bieten Vorteile, da sie im allgemeinen ein geringeres Gewicht aufweisen, leichter zu schneiden und zu verformen sind und während der Errichtung eines Hauses oder eines Betriebsgebäudes der Installateur die Kunststoffrohre unter Anwendung eines Klebstoffes oder einer klebstofffreien Kupplung verbinden kann. Bei Kupfer- oder Messingrohren und entsprechenden Fittings müßte der Installateur dagegen die Stöße löten, um eine dichte, lecksichere Verbindung auszubilden. Darüber hinaus sind Kupfer- und Messinginstallationsgegenstände korrosionsanfällig und zeigen Schuppenbildung und Kalkaufbau, und Metallrohre beeinträchtigen den Geschmack von Trinkwasser. Kunststoffrohre und andere Installationsgegenstände leiden nicht unter diesen Nachteilen.

[0004] In EP 0 560 496 wird ein Verfahren zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit von polaren Polymeren beschrieben, wie solchen, die Poly(arylethersulfon) mit Bisphenol A umfassen, durch Zusetzen von segmentierten Copolymeren von Polyolefinen.

[0005] Die EP 0 450 791 offenbart Poly(arylethersulfon)-Zusammensetzungen mit verbesserten Eigenschaften zur Anwendung in beispielsweise der Herstellung medizinischer Geräte und für elektrische Zwecke.

[0006] Die GB 2 088 396 beschreibt bestimmte aromatische Ethersulfoncopolymere mit einer deutlich verbesserten Beständigkeit gegenüber Heißwasser-Weißfärbung, was normalerweise ein übliches Problem für derartige Polymere darstellt.

[0007] EP 0 180 042 bezieht sich auf metallplatierte Poly(arylether) enthaltende Gegenstände, wie Installationsartikel, das heißt Rohre. Der Poly(arylether) kann ein Gemisch aus einem Poly(arylether)polymer, einem Styrolpolymer und/oder Acrylcopolymeren und eine verträglichmachende Menge eines Polyhydroxyethers umfassen.

[0008] Eines der hauptsächlichen Probleme mit zahlreichen Kunststoffrohren, Fittings, Installationsbefestigungen ist jedoch das Unvermögen des Kunststoffmaterials, heißem Wasser standzuhalten. Während bestimmte thermoplastische Materialien wie Radel R, ein Hochleistungs-Poly(arylethersulfon), erhältlich von Amoco Polymers Inc., zur Herstellung von Rohren und anderen Installationsartikeln zur Verwendung in Heißwasseranwendungen eingesetzt werden kann, ist Radel R, wie dies auch für zahlreiche andere Hochleistungs-Polymermaterialien zutrifft, verhältnismäßig kostspielig.

[0009] In der Technik besteht daher ein Bedarf nach Rohren und anderen Installationsartikeln, hergestellt aus einem thermoplastischen Harz, das geringere Kosten verursacht, das aber ebenso einem Betrieb mit Heißwasser standhalten kann. Die vorliegende Erfindung schafft derartige Installationskomponenten oder -gegenstände, worin die Installationsgegenstände aus einem Gemisch aus wenigstens zwei Poly(arylethersulfonen) hergestellt werden. Das bevorzugte Gemisch umfaßt ein Poly(biphenylethersulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon), das Bisphenol A-Reste umfaßt. Dieses Gemisch aus Poly(arylethersulfonen) führt zu Installationsgegenständen mit hervorragender Heißwasserbeständigkeit zu Kosten, die erheblich verringert sind im Vergleich mit beispielsweise jenen Kosten von Installationsgegenständen, die aus Radel R Poly(arylethersulfonen) oder ähnlichen Materialien hergestellt sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0010] Installationsgegenstände, hergestellt aus einem thermoplastischen Harz, das ein Poly(biphenylether-sulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon) umfaßt, das Bisphenol A-Reste aufweist.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

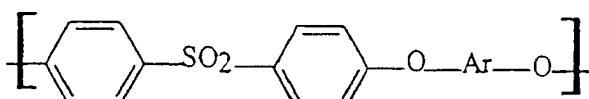
[0011] Die **Fig. 1** zeigt eine Auswahl von Installationsgegenständen der vorliegenden Erfindung, die mit einem thermoplastischen Harz hergestellt werden können, das ein Poly(biphenylethersulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon) umfaßt, das Bisphenol A-Reste aufweist.

EINGEHENDE BESCHREIBUNG VON BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

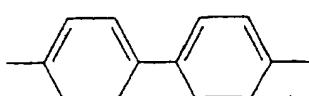
[0012] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Installationsgegenstände, hergestellt aus einem thermoplastischen Harz, das ein Gemisch aus wenigstens zwei Poly(arylethersulfonen) umfaßt. Das bevorzugte Gemisch umfaßt ein Po1y(biphenylethersulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon), das Bisphenol A-Reste aufweist.

[0013] Die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung können von beliebiger Art sein. Beispielsweise kann es sich um Rohre oder Schläuche handeln, Rohrkuppler, Ventilgehäuse und Ventileite, Knieverbinder mit einer Vielzahl von Winkeln, Verzweigungsstücke und Befestigungen. Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung können aus dem Poly(arylethersulfon)-Gemisch unter Anwendung von Standardmethoden der thermoplastischen Polymerherstellung produziert werden. Im speziellen können die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung unter Anwendung von Extrusions-, Spritzformgebungs-, Blasformgebungs- und Warmverformungsmethoden hergestellt werden, die zur Erzeugung von Installationsgegenständen aus anderen thermoplastischen Harzen angewendet werden.

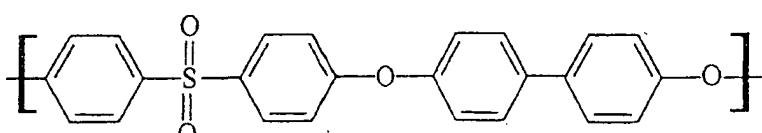
[0014] Das in den Installationsgegenständen der vorliegenden Erfindung nützliche Poly(biphenylethersulfon) weist die wiederkehrende Einheit



auf, worin vorzugsweise wenigstens 50 und stärker bevorzugt wenigstens 75 Mol-% der zweiseitigen Gruppen oder Reste Ar p-Biphenylen sind (hier auch als Biphenyl bezeichnet) und der Rest, soferne vorhanden, vorzugsweise wenigstens ein unter p-Phenylen und 4,4'-Diphenylsulfon ausgewähltes Glied ist. Im allgemeinen wird es bevorzugt, daß die zuvor erwähnte Molenmenge an Biphenyl- oder p-Biphenylenresten in dem Poly(biphenylethersulfon) hoch ist, beispielsweise wenigstens etwa 90 Mol-%, stärker bevorzugt wenigstens 95 Mol-%, weil dies zu einem Polymer mit überlegenen Eigenschaften führt. Der Biphenylrest, der von 4,4'-Dihydroxybiphenyl abgeleitet sein kann, weist die folgende Struktur auf

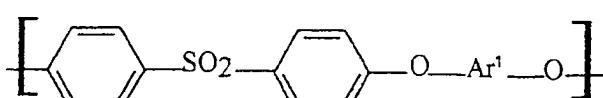


[0015] Ein Poly(biphenylethersulfon) ist von Amoco Polymers Inc. unter dem Handelsnamen Radel R Poly-phenylsulfon erhältlich. Radel R hat die wiederkehrende Einheit



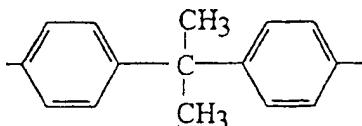
[0016] Radel R ist das bevorzugte Poly(biphenylethersulfon) zur Herstellung der Gemische für die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung.

[0017] Die Poly(arylethersulfone) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten, die zur Herstellung der Gemische für die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung geeignet sind, enthalten die wiederkehrende Einheit

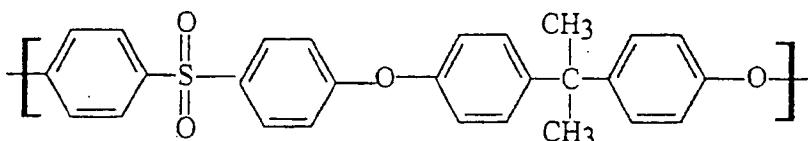


worin vorzugsweise wenigstens etwa 50, stärker bevorzugt wenigstens etwa 75 und am meisten bevorzugt we-

nigstens etwa 90 Mol-% der zweiwertigen Ar¹-Gruppen Bisphenol A-Reste



sind (das heißt von Bisphenol A oder dergleichen abgeleitet) und der Rest, soferne zugegen, vorzugsweise wenigstens ein unter p-Phenyl-, 4,4'-Diphenylsulfon und 4,4'-Biphenyl ausgewähltes Glied ist. Ein den Bisphenol A-Rest aufweisendes Poly(arylethersulfon) ist von Amoco Polymers Inc. unter dem Handelsnamen Udel Polysulfon erhältlich. Udel weist die wiederkehrende Einheit



auf.

[0018] Das Udel Poly(arylethersulfon) wird zur Herstellung der Gemische für die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung bevorzugt.

[0019] Das Gewichtsverhältnis des Poly(biphenylethersulfons) zu dem zweiten Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten in dem zur Herstellung der Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung verwendeten Harzgemisch kann ein beliebiges Gewichtsverhältnis sein, das die gewünschten Eigenschaften der Installationsgegenstände erbringt, insbesondere die Heißwasserbeständigkeit. Beispielsweise kann somit das Gewichtsverhältnis von etwa 80 : 20 bis etwa 20 : 80 betragen. Vorzugsweise beträgt das Gewichtsverhältnis etwa 70 : 30 bis etwa 30 : 70, und am meistert bevorzugt etwa 60 : 40 bis etwa 40 : 60. Ein besonders geeignetes Gewichtsverhältnis von Poly(biphenylethersulfon) zu Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten beträgt etwa 50 : 50. Ein weiteres besonders geeignetes Gewichtsverhältnis von Poly(biphenylethersulfon) zu Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten beträgt etwa 55 : 45.

[0020] Damit aus thermoplastischen Harzen hergestellte Installationsgegenstände zum Einsatz in Heißwasseranwendungen annehmbar sind, ist es wünschenswert, daß das thermoplastische Harz eine gute Gesamtfestigkeit, gute Gesamt-Schlagfestigkeitseigenschaften aufweisen und insbesondere ihre mechanische Zähigkeit nach langer Einwirkung von heißem Wasser beibehalten, insbesondere bei Einwirkung von Spannungen auf den Installationsteil, während er dem heißen Wasser ausgesetzt ist. Die Installationsgegenstände der Erfindung werden aus einem thermoplastischen Harz hergestellt, das derartige Eigenschaften aufweist. Die mechanische Zähigkeit kann in bequemer Weise unter Anwendung eines Standard-Zugdehnungstestes evaluiert werden. Die zur Herstellung der Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung verwendeten Poly(arylethersulfon)gemische weisen vorzugsweise eine wenigstens 10%ige ASTM D-638-Bruchdehnung vor und selbst nach Einwirkung von heißem Wasser bei einer Temperatur von bis zu etwa 90°C während einer so langen Einwirkungsdauer wie 8.000 Stunden auf. Eine zumindest 10%ige Bruchdehnung stellt sicher, daß das Konstruktionsharz ausreichende mechanische Zähigkeit besitzt, um einem duktilen Nachgeben während einer Zugdeformation zu unterliegen, wenn es einer exzessiven Spannung ausgesetzt wird. Eine Fließdehnung im Bereich 3 bis 9% und ein Zugbruchdehnungs-Erfordernis von wenigstens 10% sind wichtig, um sicherzustellen, daß das Harz ein duktiles Fließvermögen aufweist. Dies ist wichtig, um ein vorzeitiges Versagen des Teiles während einer Normalinstallation oder Anwendung des Installationsgegenstandes zu vermeiden oder zu minimieren. Die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise aus einem thermoplastischen Harz hergestellt, das ein Poly(biphenylethersulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon) umfaßt, das Bisphenol A-Reste aufweist, worin das thermoplastische Harz, wenn es gemäß ASTM Methode Nr. D-638 getestet wird, eine Zugdehnung beim Bruch (TEB) von wenigstens etwa 10%, vorzugsweise wenigstens etwa 5%, und eine Zugdehnung beim Fließen von vorzugsweise etwa 3 bis etwa 9% aufweist, und zwar vor und sogar nach Einwirkung von Wasser mit 90°C während 8.000 Stunden auf die Testprobe.

[0021] Die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung, insbesondere die aus einem Gemisch aus Poly(biphenylethersulfon) und dem Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten in einem Gewichtsverhältnis von etwa 40 : 60 bis 60 : 40 hergestellten Gegenstände, weisen eine niedrige Feuchtigkeitsaufnahme auf, das heißt weniger als etwa 1,1 Gewichtsprozent Feuchtigkeit (Wasser) im Gleichgewichtszustand, bei Eintauchen in Wasser von 23°C (27°F). Das Wasserabsorptionsausmaß eines Kunststoffes ist eine wichtige Überlegung in der Auswahl von Materialien für hinsichtlich der Dimensionen anspruchsvolle Konstruktionsteile, die in Heißwassersystemen verwendet werden. Dies deshalb, weil die Absorption von Feuchtigkeit in ein Harz ein Ausdehnen ähnlich einem thermischen Ausdehnen verursacht. Es ist bekannt, daß Polymere auf Sulfonbasis einer etwa 0,01%igen linearen Dimensionszunahme auf jeweils 0,1 Gew.-% in das Po-

lymer absorbiert Feuchtigkeit unterliegen. Diese Dimensionsänderungen müssen vom Konstrukteur berücksichtigt werden, und sie können vom Gesichtspunkt des Designs sehr mühsam werden, wenn sie groß sind oder wenn die Dimensionstoleranzen der Komponente sehr eng sind. Die Anwendung von etwa 40 bis 60 Gew.-% Poly(biphenylethersulfon) in den Installationsartikeln der vorliegenden Erfindung trägt dazu bei, die feuchtigkeitsbezogene Expansion auf ein Minimum zu halten. Ein Poly(biphenylethersulfon) wie Radel R zeigt eine Gleichgewichtsfeuchtigkeitsabsorption bei 23°C (77°F) von etwa 1,3 Gew.-%, wogegen diejenige für ein Poly(arylethersulfon) auf Bisphenol A-Basis etwa 0,75 Gew.-% beträgt. Ein 50/50-Gewichtsgemisch aus den beiden Polymeren zeigt eine Feuchtigkeitsabsorption von etwa 1,0%. Die für die Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung verwendeten Gemische stellen somit eine Verbesserung hinsichtlich der feuchtigkeitsbezogenen Dimensionsstabilität gegenüber einem Poly(biphenylethersulfon) dar, während sie gleichzeitig die mechanischen Festigkeits- und Zähigkeitsvorteile bieten, die für Installationsgegenstände sehr wünschenswert sind.

[0022] Die in den Installationsgegenständen der vorliegenden Erfindung verwendeten Poly(arylethersulfone) können nach in der Technik bekannten Methoden hergestellt werden. Beispielsweise können sie nach der so genannten Carbonatmethode oder nach der Alkalimetallhydroxidmethode erzeugt werden. In der Carbonatmethode werden die Polymere durch Inkontaktbringen im wesentlichen äquimolarer Mengen der hydroxyhältigen Verbindungen wie Bisphenol A oder Biphenol und Dihalogendiarylsulfone, beispielsweise 4,4'-Dichlordiphenylsulfon oder 4,4'-Difluordiphenylsulfon, mit von etwa 0,5 bis etwa 1,0 Mol Alkalimetallcarbonat pro Mol Hydroxylgruppe in einem Lösungsmittelgemisch, das ein Lösungsmittel umfaßt, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, um das Reaktionsmedium bei im wesentlichen wasserfreien Bedingungen während der Polymerisation zu halten, hergestellt.

[0023] Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird auf etwa 170°C bis etwa 250°C gehalten, vorzugsweise auf etwa 210°C bis etwa 235°C, während etwa 1 bis 15 Stunden.

[0024] In einer Modifikation, die zur Herstellung von Copolymeren aus Bisphenol A und einer oder mehreren weiteren Dihydroxyverbindungen besonders geeignet ist, werden die von den zusätzlichen Dihydroxyverbindungen verschiedenen Reaktanten chargiert und etwa eine bis etwa 5 Stunden auf etwa 120°C bis etwa 180°C erhitzt, die zusätzlichen Dihydroxyverbindungen werden zugesetzt, die Temperatur wird erhöht und das Gemisch wird etwa 1 bis 10 Stunden auf etwa 200°C bis etwa 250°C, vorzugsweise etwa 210°C bis etwa 240°C erhitzt. Die Umsetzung wird in einer inerten Atmosphäre, beispielsweise Stickstoff, bei Atmosphärendruck ausgeführt, wenngleich auch höhere oder niedrigere Drücke angewendet werden können.

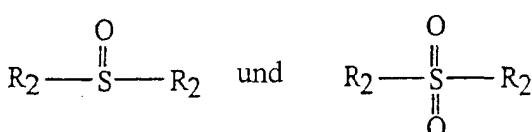
[0025] Das Polyarylethersulfon wird dann nach konventionellen Methoden gewonnen, wie Koagulieren, Lösungsmittelverdampfen.

[0026] Das Lösungsmittelgemisch umfaßt ein Lösungsmittel, das mit Wasser ein Azeotrop bildet, und ein polares aprotisches Lösungsmittel. Das mit Wasser ein Azeotrop ausbildende Lösungsmittel schließt beispielsweise einen aromatischen Kohlenwasserstoff wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Chlorbenzol ein.

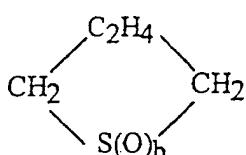
[0027] Die verwendeten polaren aprotischen Lösungsmittel sind jene, die in der Technik zur Herstellung von Poly(arylethersulfonen) generell bekannt sind, und umfassen schwefelhaltige Lösungsmittel, wie solche mit der Formel:



worin jeder Rest R_1 eine einwertige, von aliphatischer Unsättigung freie niedere Kohlenwasserstoffgruppe darstellt, die vorzugsweise weniger als etwa 8 Kohlenstoffatome enthält oder, wenn sie verbunden sind, zusammen eine zweiwertige Alkylengruppe darstellen, wobei b eine ganze Zahl von 1 bis einschließlich 2 ist. In allen diesen Lösungsmitteln sind somit alle Sauerstoffatome und zwei Kohlenstoffatome an das Schwefelatom gebunden. Zur Herstellung von Poly(arylethersulfonen) in Betracht gezogen werden solche Lösungsmittel wie diejenigen mit den Formeln:



worin die Gruppen R_2 unabhängig Niederalkylgruppen darstellen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl und dergleichen, und Arylgruppen, wie Phenyl, und Alkylphenylgruppen, wie die Tolygruppe, sowie auch jene Lösungsmittel, worin die Gruppen R_2 wie in einer zweiwertigen Alkylenbrücke verknüpft sind, wie



in Tetrahydrothiophenoxiden und -dioxiden. Diese Lösungsmittel umfassen speziell Dimethylsulfoxid, Dimethylsulfon, Diphenylsulfon, Diethylsulfoxid, Diethylsulfon, Diethylisopropylsulfon, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (üblicherweise als Tetramethylensulfon oder Sulfolan bezeichnet) und Tetrahydrothiophen-1-monoxid.

[0028] Zusätzlich können stickstoffhaltige Lösungsmittel verwendet werden. Dazu zählen Dimethylacetamid, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon.

[0029] Das azeotropbildende Lösungsmittel und das polare aprotische Lösungsmittel werden in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 10 bis etwa 1 : 1, vorzugsweise von etwa 1 : 5 bis etwa 1 : 3 verwendet.

[0030] In der Reaktion wird die hydroxyhaltige Verbindung *in situ* durch Reaktion mit dem Alkalimetallcarbonat in das Alkalosalz umgewandelt. Das Alkalimetallcarbonat ist vorzugsweise Kaliumcarbonat. Wie zuvor angegeben, können Gemische von Carbonaten, wie Kalium- und Natriumcarbonat, ebenfalls verwendet werden.

[0031] Aus der Reaktionsmasse wird das Wasser kontinuierlich als ein Azeotrop mit dem azeotropbildenden Lösungsmittel abgetrennt, sodaß während der Polymerisation im wesentlichen wasserfreie Bedingungen aufrechterhalten werden.

[0032] Es ist erforderlich, daß das Reaktionsmedium während der Polykondensation im wesentlichen wasserfrei gehalten wird. Während Wassermengen von bis zu etwa 1% toleriert werden können und gewissermaßen vorteilhaft sind, wenn sie bei fluorierten Dihalogenbenzoidverbindungen zum Einsatz gelangen, werden erheblich größere Mengen Wasser als diese Menge wünschenswerterweise vermieden, weil die Reaktion von Wasser mit der Halogen- und/oder Nitroverbindung zur Bildung von Phenolspezies führt und nur niedermolekulare Produkte erhalten werden. Zur Sicherstellung der hohen Polymere sollte daher das System im wesentlichen wasserfrei sein und vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Wasser während der Umsetzung enthalten.

[0033] Nach Erreichen des gewünschten Molekulargewichtes wird das Polymer vorzugsweise mit einem aktivierten aromatischen Halogenid oder einem aliphatischen Halogenid wie Methylchlorid oder Benzylchlorid und dergleichen behandelt. Diese Polymerbehandlung wandelt die entständigen Hydroxylgruppen in Ethergruppen um, die das Polymer stabilisieren. Das derart behandelte Polymer weist eine gute Schmelzstabilität und Oxidationsbeständigkeit auf.

[0034] Wenngleich die Carbonatmethode zur Herstellung des Polymers der vorliegenden Erfindung einfach und bequem ist, können in manchen Fällen Produkte mit höherem Molekulargewicht nach der Alkalimetallhydroxidmethode hergestellt werden. In dem Alkalimetallhydroxidverfahren, beschrieben von Johnson et al. in den US-Patenten 4,108,837 und 4,175,175, wird ein Alkalimetalldoppelsalz eines zweiwertigen Phenols mit einer Dihalogenbenzoidverbindung in Gegenwart eines schwefelhaltigen Lösungsmittels, wie vorstehend definiert, unter im wesentlichen wasserfreien Bedingungen in Kontakt gebracht.

[0035] Darüber hinaus können die Polymere der vorliegenden Erfindung nach anderen, im Stand der Technik bekannten Methoden hergestellt werden, in denen wenigstens ein zweiwertiges Phenol und wenigstens eine Dihalogenbenzoidverbindung erhitzt werden, beispielsweise mit einem Gemisch aus Natriumcarbonat oder -bicarbonat und einem zweiten Alkalimetallcarbonat oder -bicarbonat mit einer höheren Atomzahl als derjenigen von Natrium, wie im US-Patent 4,176,222 beschrieben wird.

[0036] Das Molekulargewicht der zur Herstellung der Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung verwendeten Poly(arylether) wird durch die Werte der reduzierten Viskosität in einem geeigneten Lösungsmittel wie Methylenchlorid, Chloroform, N-Methylpyrrolidon angegeben. Die reduzierten Viskositäten der Materialien, bestimmt bei Konzentrationen von 0,2 g je 100 ml bei 25°C, betragen wenigstens 0,3 dl/g, vorzugsweise wenigstens 0,4 dl/g und liegen typisch nicht über 1,5 dl/g.

[0037] Die zur Herstellung der Installationsgegenstände dieser Erfindung verwendeten Zusammensetzungen werden nach einer beliebigen konventionellen Mischmethode bereitet. Eine bevorzugte Methode besteht beispielsweise in einem Mischen der beiden Poly(arylethersulfone) in Pulver- oder Granulatform in einem Extruder und in einem Extrudieren des Gemisches zu Strängen, einem Zerkleinern der Stränge zu Pellets und einem Verformen der Pellets zu den gewünschten Gegenständen.

[0038] Die Mischungen zur Herstellung der Installationsgegenstände dieser Erfindung können Mineralfüllstoffe wie Carbonate einschließlich Kalk, Calcit und Dolomit; Silikate, einschließlich Glimmer, Talk, Wollastonit, Siliziumdioxid, Glaskugeln, Glaspulver; Aluminium; Ton; Quarz umfassen. Es können auch Verstärkungsfasern wie Fiberglas, Kohlenstofffasern und dergleichen verwendet werden. Die Zusammensetzungen können auch andere Additive wie Pigmente, Wärmestabilisatoren, Stabilisatoren gegen UV-Licht, Weichmacher, Gleitmittel und Formtrennmittel umfassen.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0039] Die **Fig. 1** zeigt beispielhaft vier Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung, die aus einem thermoplastischen Harz hergestellt werden können, das ein Poly(biphenylethersulfon) und ein zweites Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten umfaßt. Dargestellt in der Zeichnung ist ein T-Stück **1** mit drei weiblichen Enden, das zum Verbinden von beispielsweise drei Rohren geeignet ist. Das

T-Stück ist in partiell weggebrochener Ansicht dargestellt, um die Innenstruktur zu zeigen. Dieses T-Stück hat einen Stopring **2**, der den Abstand begrenzt, den beispielsweise ein Rohr in das Verbindungsstück eingesetzt werden kann. Die **Fig. 1** zeigt auch ein 45° ($0,785$ rad) Kniestück **3** mit zwei weiblichen Enden zum Verbinden von beispielsweise 2 Rohren unter einem Winkel von 45° ($0,785$ rad). Die **Fig. 9** zeigt auch ein 90° ($1,57$ rad) Verbindungsstück **4** mit einem weiblichen Ende und einem männlichen Ende. Die **Fig. 1** zeigt auch einen Rohrabschnitt **5**.

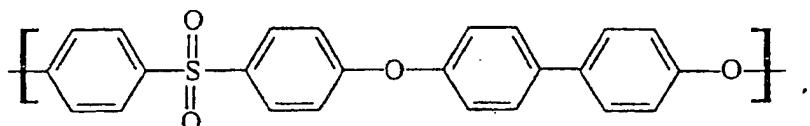
[0040] Die US-Anmeldung Nr. 06/103,198, angemeldet am 6. Oktober 1998, wird durch Bezugnahme hier vollständig einbezogen.

Beispiele

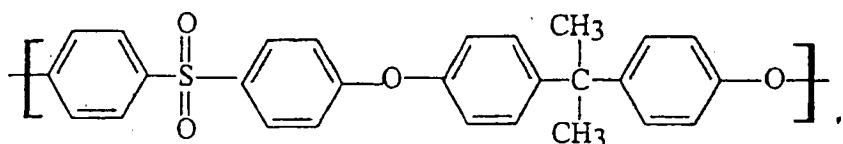
[0041] Die nachfolgenden Beispiele zeigen spezielle Veranschaulichungen der vorliegenden Erfindung, sollen jedoch in keiner Weise als eine Begrenzung ihres generellen Umfanges konstruiert werden.

Probenbereitung und Testverfahren

[0042] Für die Beispiele der vorliegenden Erfindung wurden zwei Polymermaterialien verwendet: ein Poly(biphenylethersulfon) und ein Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten. Das verwendete Poly(biphenylethersulfon) ist ein Polymer mit der wiederkehrenden Einheit



[0043] Es ist im Handel von Amoco Polymers Inc. unter dem Handelsnamen Radel R 5000 erhältlich. Es hat eine reduzierte Viskosität von ungefähr $0,55$ dl/g, bestimmt in N-Methylpyrrolidon bei einer Konzentration von $0,2$ g/dl und 25°C , und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 18.000 , bestimmt durch Gelpermeationschromatographie unter Anwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel und eines Polystyrol-Eichstandards. Dieses Polymer wird in der Folge als PSF-I bezeichnet. Das Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten ist das unter dem Handelsnamen Udel P-1700 erhältliche Handelsprodukt, ebenfalls hergestellt von Amoco Polymers Inc. Es ist ein Polymer mit der nachstehenden wiederkehrenden Einheit



[0044] Es hat eine reduzierte Viskosität von etwa $0,5$ dl/g in Chloroform bei 25°C und einer Konzentration von $0,2$ g/dl; und ein zahlenmittleres Molekulargewicht gemäß Gelpermeationschromatographie von etwa 15.000 , unter Anwendung von Tetrahydrofuran (THF) als Lösungsmittel und eines Polystyrol-Eichstandards für das Molekulargewicht. Dieses Polymer wird in der Folge als PSF-II bezeichnet. Beide Polymere wurden in Pelletform eingesetzt.

Kontrollversuche A und B

[0045] Die beiden reinen Polymere PSF-I und PSF-II wurden über Nacht in einem Lydon-Ofen mit entfeuchterteter Umluft bei einer Temperatur von 300°F (149°C) getrocknet. Dann wurden auf einer Battenfeld-Spritzgießmaschine mit einer 3 Unzen (85 g)-Injektionskapazität Teile hergestellt, um Standard-Testprobestücke für den ASTM-mechanischen Test mit einer Nenndicke von $1/8$ Zoll ($0,318$ cm) auszubilden. Die mechanischen Eigenschaften wurden entsprechend den nachstehend angeführten ASTM-Methoden bestimmt.

Eigenschaft	ASTM-Methode Nr.
Zugfestigkeit	D-638
Zugdehnung beim Bruch	D-638
Zugdehnung beim Fließen	D-638

Beispiele 1 bis 3

[0046] Die in Tabelle 1 angeführten Zusammensetzungen wurden in Form von Pellets gut gemischt und in einen Ofen mit entfeuchteter Luft bei 300°F (149°C) während etwa 16 Stunden (über Nacht) zum Trocknen eingebracht. Die trockenen Gemische wurden dann extrudiert, unter Anwendung eines 25mm-Doppelschnecken-Berstorff-Extruders mit Doppelventilation mit einem L/D-Verhältnis von 33/1, entsprechend dem in Tabelle 1A angegebenen Einstellungsprofil. Der erste Entlüftungsauslaß war gegenüber der Atmosphäre offen, der zweite stand mit einer Vakuumpumpe in Verbindung. Der Extruder war mit einer Doppelstrangdüse ausgerüstet. Das Polymerextrudat wurde nach dem Passieren eines Wassertroges zum Kühlen pelletisiert. Alle Gemische wurden störungsfrei mit den in Tabelle 1A angegebenen Durchsatzraten extrudiert und pelletisiert. Zwischen aufeinanderfolgenden Mischungszusammensetzungen wurden zwei Pfund Extrudat als "Übergangsma-terial" bezeichnet und verworfen. Gemäß früheren Erfahrungen reicht diese Menge aus, um die Schmelze im Extruder wirksam zu verdrängen, so daß die Zusammensetzungen der Endgemische sich nicht von jenen der trockenen Pelletgemische unterscheiden.

[0047] Die drei Gemische wurden wiederum über Nacht in dem Lydon-Ofen bei 300°F (149°C) getrocknet und am nächsten Tag auf der oben beschriebenen Battenfeld-Spritzgießmaschine spritzgegossen, um die benötigten ASTM-Teile auszubilden.

Beispiel 4

[0048] Die nachstehend angegebenen vier Bestandteile wurden in den angeführten Gewichtsprozentsätzen in eine 55 Gallonen (0,25 m³) Trommel eingewogen, um einen Gesamtischansatz von 200 Pfund (90,7 kg) auszubilden:

PSF-I	48,875%
PSF-II	48,875%
Titandioxid	2,00%
Zinkoxid	0,25%

[0049] Die letzten beiden Bestandteile wurden aufgenommen, um dem Gemisch eine weiße Pigmentierung zu verleihen. Das Gemisch wurde auf einem automatisierten Trommelumwälzer etwa 15 bis 20 Minuten lang umgewälzt, wonach das Gemisch dem Speisetrichter eines Werner & Pfleiderer ZSK-Doppelschneckenextruders mit einem L/D-Verhältnis von 30 (58 mm Durchmesser, korotierend, partiell ineinandergrifend) zugeführt wurde. Das Gemisch wurde in einem Ausmaß von 300 Pfund/Stunde (136 kg/Stunde) unter Anwendung eines schwerkraftkontrollierten Speisers in den Einlauftrichter dosiert. Die für diesen Versuch angewandten Extruderbedingungen sind in Tabelle 1B angeführt. Die Extruder-Mischschmelze wurde durch eine 10-Loch-Düse von je 3 mm Durchmesser in Stränge übergeführt. Die Schmelzstränge wurden in einem Wasserbad bis zum Erstarren abgekühlt und auf ähnliche Weise pelletiert, wie dies für die Beispiele 1 bis 3 beschrieben wurde. Die Gemischpellets, die ein opakes weißliches Aussehen hatten, wurden über Nacht getrocknet und dann unter Anwendung von Methoden spritzgegossen, die den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Methoden ähnlich waren.

TABELLE 1A
Zusammensetzung und Extrusionsbedingungen für die Gemische der Beispiele 1–3

Beispiel ^a	1	2	3
Gew.-% PSF-I	67	50	25
Gew.-% PSF-II	33	50	75

Temperatur-einstellungen, °C

Zone 1	310	280	280
Zone 2	340	515	315
Zone 3	340	530	330
Zone 4	340	340	330
Zone 5	340	540	300
Zone 6 als Düse	340	340	330
Schmelze	387	385	368

a. Die für alle Gemischversuche gleichen Bedingungen sind ungefähr wie folgt:

Schneckengeschwindigkeit	200 UpM (20,9 rad.s-1)
Durchsatz	25 lb./h (11,3 kg/h)
Entlüftung 1 (Gehäusezone 2)	zur Atmosphäre offen
Entlüftung 2 (Gehäusezone 4)	30 Zoll in Hg-Vakuum

[0050]

TABELLE 1B
EXTRUSIONSBEDINGUNGEN FÜR DAS GEMISCH VON BEISPIEL 4
Temperatureinstellungen, ungefähr, °C

Zone 1	250
Zone 2	300
Zone 3	329
Zone 4	330
Zone 5	348
Zone 6	334
Zone 7	330
Zone 8	300
Zone 9	300
Düse	327
Schmelze	355

Weitere Bedingungen

Schneckengeschwindigkeit (UpM)	350 (36,4 rad.s-1)
Vakuum (Zoll Hg) Gehäusezone 7	28
Durchsatz (Pfund/h)	300 (136 kg/h)

Heißwasserbeständigkeit

[0051] Die Zugfestigkeitseigenschaften von Gemischen, die zur Herstellung der Installationsgegenstände dieser Erfindung verwendet wurden, sind in Tabelle 2 angeführt. Sowohl Zugfestigkeit (Tensile Strength, TS) als auch Zugdehnung bei Bruch (Tensile Elongation at Break, TEB) wurden für PSF-I (Kontrolle A), PSF-II

(Kontrolle B) wie auch für Gemische dieser beiden Poly(arylethersulfone) bestimmt. Die TS- und TEB-Messungen wurden an dem Polymer unmittelbar nach der Formgebung ("as molded") sowie nach einwöchiger Alterung in 82°C (180°F) heißem Wasser mit und ohne an die Testprobe angelegter Spannung vorgenommen. Die Spannung wurde aufgebracht durch Einklemmen des Teststabes in einer Kreisbogenfixierung, was zu einer aufgebrachten Spannung von etwa 4.000 psi (27.600 kPa) führte.

[0052] Diese Daten zeigen, daß die Gemische der Beispiele 1 bis 3 aus Poly(biphenylethersulfon) und Poly(arylethersulfon) mit Bisphenol A-Resten nach Einwirkung von heißem Wasser während einer Woche mit und ohne aufgebrachter Spannung hervorragende Zugfestigkeitseigenschaften beibehielten. Beispielsweise hatte das Beispiel 2, bei dem es sich um ein 50 : 50-Gemisch aus dem Poly(biphenylethersulfon) und dem Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten handelte, nach einem Altern in heißem Wasser ohne Spannung eine Bruchdehnung von 43% und nach einem Altern in heißem Wasser mit angelegter Spannung eine Zugdehnung von 56%. Diese Ergebnisse sind überraschend, bezogen auf das Verhalten von Kontrolle A, dem Poly(biphenylethersulfon), und von Kontrolle B, dem Poly(arylethersulfon) mit einem Gehalt an Bisphenol A-Resten. Wie aus den Daten in der Tabelle ersichtlich, behielt die Kontrolle A ihre Zugfestigkeitseigenschaften nach einem Altern unter Stress bei, wogegen die Kontrolle B nach einem Altern unter Stress eine Bruchdehnung von nur 2,6% aufwies und keine Fließdehnung zeigte, somit ein Sprödverhalten aufwies. Das 50 : 50-Gemisch hatte jedoch überraschenderweise eine Bruchdehnung von 56% zusammen mit einem duktilen Fließen, was demonstrierte, daß das Gemisch hervorragende Zugfestigkeitseigenschaften nach Einwirkung von heißem Wasser aufwies. Eine Bruchdehnung TEB von 10%, in Verbindung mit einer Bruchdehnung nach dem Fließen, ist ein ausreichendes Minimum für die mechanische Duktilität in einem Konstruktionsharz.

[0053] Die Zugdehnungswerte nach einer Langzeiteinwirkung von Wasser mit 60°C (140°F) und 90°C (190°F) für das in Beispiel 4 beschriebene 50 : 50-Gemisch aus PSF-I und PSF-II sind in Tabelle 3 angeführt. Ebenso wie die Werte in Tabelle 2 zeigen die Werte in Tabelle 3 die unerwarteten und hervorragenden Eigenschaften des 50 : 50-Gemisches nach 8.000 Stunden in Wasser bei 90°C. Dieses Gemisch zeigte eine gute Duktilitätsretention, gemessen als Bruchdehnung, in einem der Kontrolle A vergleichbaren Ausmaß. Im Gegensatz dazu zeigte die Kontrolle B eine Grenzlinienduktilität bei Alterung in 90°C heißem Wasser, wobei die Bruchdehnungswerte nahe der Fließdehnung liegen, sodaß das Material als halbspröd betrachtet werden kann. In der Tat zeigte die Kontrolle B eine Bruchdehnung von weniger als 10% nach nur 250 Stunden Altern in 90°C heißem Wasser, wie aus Tabelle 3 ersichtlich ist. Sowohl die Kontrolle A als auch das 50 : 50-Gemisch zeigen eine vergleichbare Bruchdehnung von etwa 20% nach 8.000-stündiger Einwirkung von 90°C heißem Wasser. Eine derartige Zugdehnung wird als hoch angesehen und ist zur Herstellung der Installationsgegenstände der vorliegenden Erfindung hervorragend geeignet.

TABELLE 2

ZUGFESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN VOR UND NACH EINWIRKUNG VON 82°C-WASSER WÄHREND EINER WOCHE MIT UND OHNE STRESS

Beispiel	frisch geformt ^a			streßfrei gealtert ^b			gealtert unter Stress ^c		
	TS ^d	TEB ^e	TEY ^f	TS	TEB	TEY	TS	TEB	TEY
1	10.500	29	7,8	10.600	25	7,6	10.800	36	7,9
2	10.300	41	7,4	10.500	43	7,0	10.700	56	7,6
3	10.500	51	7,1	10.900	43	6,8	10.800	16	*
Kontrolle A	10.600	75	8,2	10.500	74	8,2	10.700	57	8,2
Kontrolle B	11.200	67	5,9	11.200	19	5,5	7.950	2,6	**

^a Teile frisch geformt

^b Teile in 82°C-Wasser eine Woche gealtert, kein Stress angelegt.

^c Teile in 82°C-Wasser eine Woche gealtert, Stress angelegt durch Einklemmen der Teststäbe in einer Kreisbogenfixierung mit einem Außenradius von 5,63 Zoll (16,3 cm) zur Bildung einer Spannung von etwa 4.000 PSI (27.600 kPa), bezogen auf die Zugfestigkeitsmoduli der Kontrollen A und B.

^d TS = Zugfestigkeit beim Fließen (psi), außer für Kontrolle B, gealtert unter Stress, die kein Fließen zeigte (das heißt sie brach vorzeitig). Für diese Probe ist die TS die Zugfestigkeit bei Bruch.

^e TEB = Zugdehnung bei Bruch (%)

^f TEY = Zugdehnung beim Fließen (%)

* In verschiedenen Versuchen lag dieser Wert in einem Bereich von kein Fließen bis zu einer TEY von 6,7%.

** Kein Fließen.

TABELLE 3
Zugdehnung bei Raumtemperatur nach Langzeit-Heißwassereinwirkung ohne Stress

TEB^a und TEY^b nach 60°C-Wasseralterung

TEB/TEY	Beispiel	0h	250h	500h	1.000h	2.000h	4.000h	8000h
	4	44/6,7	91/6,8	82/6,7	94/6,6	70/6,4	63/6,4	72/6,6
	Kontrolle A	72/8,0	107/7,9	106/8,1	100/7,9	82/7,8	86/7,7	61/7,8
	Kontrolle B	66/5,9	53/5,9	85/5,8	35/5,7	20/5,5	30/5,6	17/5,6

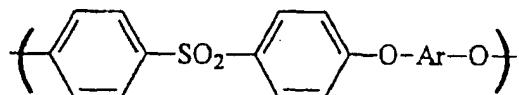
TEB und TEY nach 90°-Wasseralterung

TEB/TEY	Beispiel	44/6,7	49/6,3	44/6,3	39/5,7	54/5,9	15/5,7	21/6,0
	4	44/6,7	49/6,3	44/6,3	39/5,7	54/5,9	15/5,7	21/6,0
	Kontrolle A	72/8,0	73/7,5	49/7,5	56/7,0	68/7,0	67/7,1	22/7,3
	Kontrolle B	66/5,9	7,3/5,5	7,2/5,2	5,8/5,0	6,1/5,0	5,8/5,0	5,1/4,9

^a TEB = Zugdehnung bei Bruch (%)^b TEY = Zugdehnung beim Fließen (%)

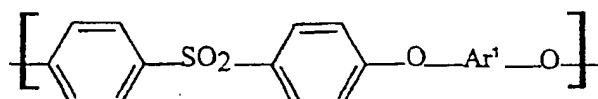
Patentansprüche

1. Installationsgegenstände, hergestellt aus einem thermoplastischen Harz, das ein Poly(biphenylethersulfon) und ein Poly(arylethersulfon) umfaßt, das Bisphenol A-Reste aufweist.
2. Installationsgegenstände nach Anspruch 1, worin das Poly(biphenylethersulfon) und das Bisphenol A-Reste aufweisende Poly(arylethersulfon) in dem thermoplastischen Harz in einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 bis 20 : 80 vorliegen.
3. Installationsgegenstände nach Anspruch 1 oder 2, worin das Poly(biphenylethersulfon) die wiederkehrende Einheit



aufweist, worin wenigstens 75 Mol-% der wiederkehrenden zweiseitigen Einheiten Ar Biphenylreste sind.

4. Installationsgegenstände nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Bisphenol A-Reste aufweisende Poly(arylethersulfon) die wiederkehrende Einheit



umfaßt, worin wenigstens 75 Mol-% der wiederkehrenden zweiseitigen Einheiten Ar¹ Bisphenol A-Reste sind.

5. Installationsgegenstände nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Poly(biphenylethersulfon) eine reduzierte Viskosität in N-Methylpyrrolidon bei 25°C von wenigstens 0,3 dl/g aufweist.
6. Installationsgegenstände nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Bisphenol A-Reste aufweisende Poly(arylethersulfon) eine reduzierte Viskosität in Chloroform bei 25°C von wenigstens 0,3 dl/g aufweist.
7. Installationsgegenstände nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin das Gewichtsverhältnis 60 : 40 bis 40 : 60 beträgt.
8. Installationsgegenstände nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Gewichtsverhältnis 55 : 45 bis 45 : 55 beträgt.

DE 699 10 348 T2 2004.06.24

9. Installationsgegenstände nach einem der Ansprüche 1 bis 6, worin das Gewichtsverhältnis 50 : 50 beträgt.

10. Verfahren zur Herstellung von Installationsgegenständen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, umfassend die Formgebung der Installationsgegenstände aus einem thermoplastischen Harz, das ein Poly(biphenylethersulfon) und ein Bisphenol A-Reste aufweisendes Poly(arylethersulfon) umfaßt, worin die Harze in einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 bis 20 : 80 vorliegen.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

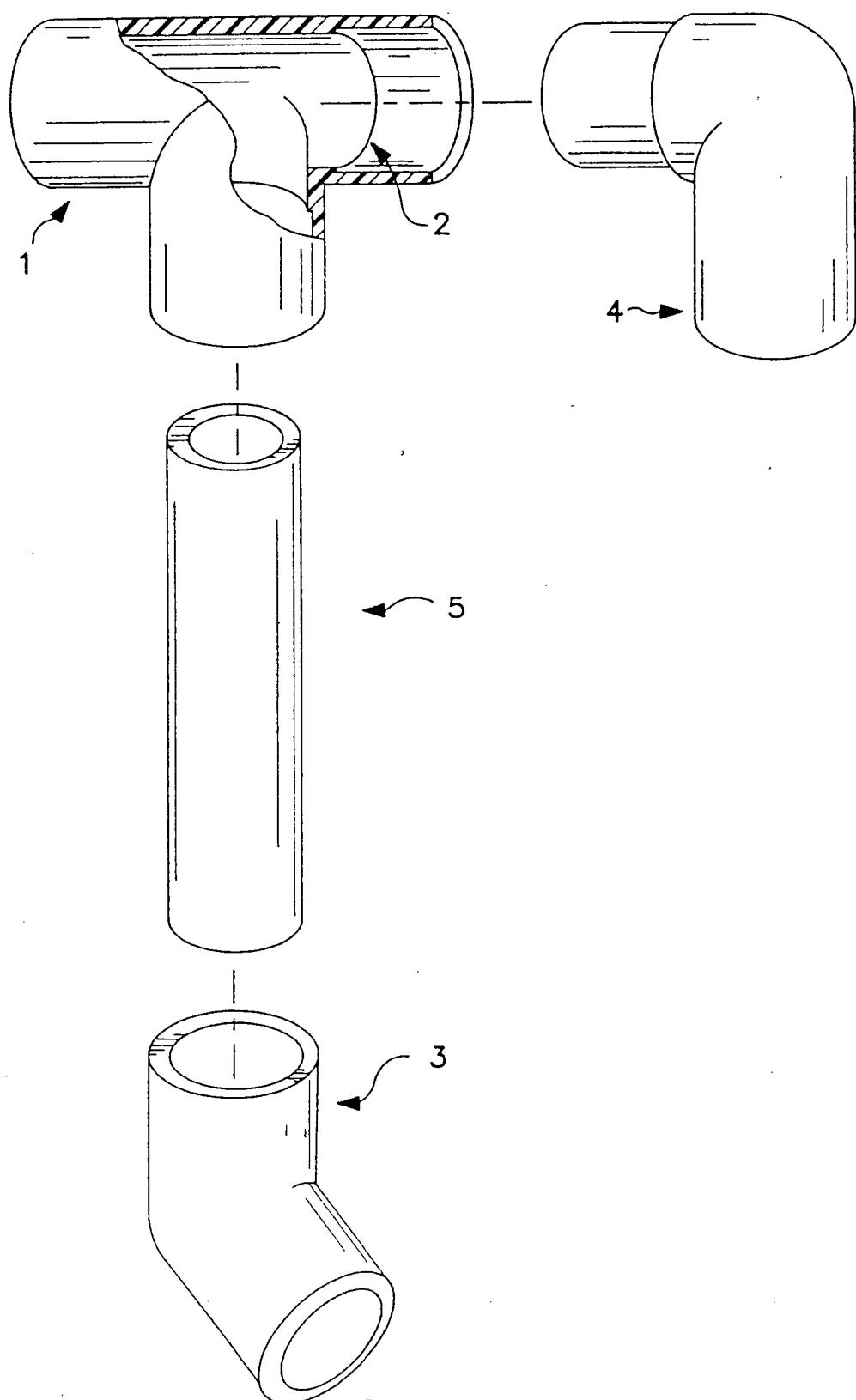


FIG. I