



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**  
**UTLÄGGNINGSSKRIFT** 68639

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985  
Patent beviljat

(51) Kv.lk./Int.Cl.<sup>4</sup> C 08 J 9/28

**SUOMI—FINLAND**  
**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus**  
**Patent- och registerstyrelsen**

|                                                                                             |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| (21) Patenttihakemus — Patentansökning                                                      | 772552   |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag                                                           | 26.08.77 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag                                                              | 26.08.77 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig                                                   | 01.03.78 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkalsun pvm. —<br>Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 28.06.85 |

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 30.08.76  
11.07.77 USA(US) 718549, 814351

- (71) Akzo nv, IJssellaan 82, Arnhem, Alankomaat-Nederländerna(NL)  
(72) Anthony John Castro, Oak Park, Illinois, USA(US)  
(74) Oy Kolster Ab  
(54) Mikrohuokoinen, ei-solumainen kappale ja mikrohuokoinen, solumainen kappale sekä menetelmät niiden valmistamiseksi - Mikroporös, icke-cellformig kropp och mikroporös, cellformig kropp samt förfaranden för deras framställning

Keksinnön kohteena on mikrohuokoinen, ei-solumainen tai solumainen kappale, joka koostuu termoplastisesta polymeeristä, joka on olefiininen polymeeri, kondensaatiopolymeeri tai hapetuspolymeeri tai niiden seos.

Keksinnön mukaiselle mikrohuokoiselle, ei-solumaiselle kappaleelle on tunnusomaista, että sen keskimääräinen huokoskoko on noin 0,1-5  $\mu$ m, rakenne on isotrooppinen ja terävyystekijä S on 1-30, jolloin S määritetään elohopeatunkeutumiskäyrän analyysin avulla ja määritellään sen paineen, jolla 85 % elohopeasta tunkeutuu, ja sen paineen, jolla 15 % elohopeasta tunkeutuu, välisenä suhteena.

Keksinnön mukaiselle mikrohuokoiselle, solumaiselle kappaleelle on tunnusomaista, että sillä on isotrooppinen rakenne ja useita pallomaisia soluja, joiden keskimääräinen halkaisija

C on 0,5-100  $\mu\text{m}$  ja jotka ovat tasaisesti jakautuneet kautta koko rakenteen, jolloin viereiset solut ovat sitoutuneet toisiinsa huokosten välityksellä, joiden halkaisija P on pienempi kuin solujen halkaisija, että kappaleen terävyystekijä S on 1-30, ja että keskimääräisen solukoon ja keskimääräisen huokoshalkaisijan välinen suhde C/P on välillä 2:1 ja 200:1 ja  $\log C/P$  on 0,2-2,4 ja  $\log S/C$  on 1,4-1.

Keksinnön kohteena on myös menetelmät mikrohuokoisten kappaleiden valmistamiseksi.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle mikrohuokoisen, ei-solunmaisien kappaleen valmistamiseksi on tunnusomaista, että yhden tai useamman termoplastisen polymeerin seos, jossa polymeeri on olefiininen polymeeri, kondensaatio- tai hapetuspolymeeri, sekoitettuna sopivan nesteen kanssa homogeenisen liuoksen muodostamiseksi kuumennetaan riittävän korkeaan lämpötilaan, jota ylläpidetään riittävän pitkän ajan, että muodostetaan homogeeninen liuos, että saatua homogeenista liuosta jäähdytetään riittävän alhaiseen lämpötilaan, että saavutetaan termodynaamiset ei-tasapaino-olosuhteet ja neste/neste-faasierottuminen alkaa, jolloin jäähdytysnopeus valitaan siten, että polymeeri jähmettyy oleellisesti ennen kuin suuri määrä nestepisaroita on muodostunut, että jäähdytystä jatketaan välttämällä sekoitus- ja muita leikkausvoimia kunnes muodostuu kiinteä rakenne, ja että mikrohuokoisen rakenteen saamiseksi ainakin oleellinen osa liuottimesta poistetaan.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle mikrohuokoisen, solunmaisien kappaleen valmistamiseksi on tunnusomaista, että yhden tai useamman termoplastisen polymeerin seos, joka polymeeri on olefiininen polymeeri, kondensaatiopolymeeri tai hapetuspolymeeri, sekoitettuna sopivan nesteen kanssa homogeenisen liuoksen muodostamiseksi kuumennetaan riittävän korkeaan lämpötilaan, jota ylläpidetään riittävän pitkän ajan, ja että muodostetaan homogeeninen liuos, ja saatua homogeenista liuosta jäähdytetään riittävän alhaiseen lämpötilaan ja sellaisella nopeudella, että

saavutetaan termodynaamiset ei-tasapaino-olosuhteet ja neste/neste-faasierottuminen alkaa, ja muodostuu suuri määrä saman kokoisia nestepisaroita jatkuvaan polymeerifaasiin, että jäähdytystä jatketaan välttämällä sekoitus- ja muita leikkausvoimia kunnes muodostuu kiinteä kappale, ja että mikrohuokoisen rakentamiseen muodostamiseksi ainakin oleellinen osa liuottimesta poistetaan.

Mikrohuokoisten polymeerirakenteiden valmistukseen on aikaisemmin kehitetty useita toisistaan huomattavasti poikkeavia menetelmiä.

DE-hakemusjulkaisu 1 504 213 koskee pienihuokoista, oleellisesti läpinäkyvää polymeerituotetta, jossa on erittäin pienet huokoset keskimääräisen huokoshalkaisijan ollessa suuruusluokkaa sadasosia  $\mu\text{m}$  ja jopa alle sen. Tunnettu polymeerituote valmistetaan sellaisella tunnetulla tekniikalla, jossa muovista uuteetaan pois huokosia muodostava aine, joka on tunnistettavissa toisena faasina, jolloin ehdotetaan käytettävän plastista perusmateriaalia ja pehmitintä, jotka yhdessä muodostavat yhden ainoan faasin, ja jolloin uutettaessa pois vesiliukoinen pehmitin ovat plastinen perusmateriaali ja huokosia muodostava aine yhtenä ainoana faasina.

DE-hakemusjulkaisun 24 54 816 kohteena on antsistaattinen massa ja menetelmä sen valmistamiseksi, mutta mainitusta DE-julkaisusta puuttuu kokonaan maininta huokoisesta rakenteesta eikä ole esitetty sellaisia menetelmävaihteita, jotka voisivat johtaa huokoiseen rakenteeseen.

US-patenttijulkaisusta 3 607 793 tunnetulla menetelmällä ei myöskään saada mikrohuokoisia polymeerejä kuten esillä olevassa keksinnössä eivätkä tunnetut tuotteet sovellu aktiivivaihteita itsestään imemään ja niitä uudelleen luovuttamaan, mihin esillä olevan keksinnön mukaiset polymeerit erinomaisesti soveltuvat. Lisäksi tunnetussa menetelmässä muodostuu geeli, jota esillä olevassa keksinnössä ei muodostu.

US-patenttijulkaisun 3 308 073 mukaan tarkoituksena on

muodostaa homogeeninen seos mikrosoluja sisältävän polymeerirakenteen valmistamiseksi. Tunnetussa julkaisussa ei puhuta esillä olevassa keksinnössä käytetyistä termodynaamisista olosuhteista, myös käytetty neste täytyy tunnetussa menetelmässä poistaa haihduttamalla, jolloin ei voi syntyä esillä olevan keksinnön mukaisten kappaleiden rakennetta.

SE-patenttijulkaisussa 224 318 on kuvattu mikrosoluja sisältävän polymeerirakenteen valmistusmenetelmä, jossa ensin muodostetaan tavanomaisella tavalla geeli. Esillä olevassa keksinnössä on olennaista, että on kehitetty menetelmä, jonka avulla on mahdollista saada aikaan mikrohuokoisia rakenteita, joilla on erikoiset ominaisuudet: niiden rakenne on oleellisesti isotrooppinen ja tunnusomaista niille on suunnilleen kuulanmuotoiset, solumaiset ontelot, joita yhdistää toisiinsa pienemmät ontelot, joita hakija on kutsunut huokosiksi. Esillä olevan keksinnön mukainen materiaali soveltuu erinomaisesti imemään itseensä tiettyjä aktiiviaiaineita ja luovuttamaan ne määrättyissä olosuhteissa uudelleen ympäristöön.

Tunnetut menetelmät käsittävät alan ammattikielellä ilmaistuna aina klassisesta faasi-inversioista hiukkaspommitukseen, menetelmään, jossa mikrohuokoiset kiinteät hiukkaset sisällytetään perusaineeseen, joka sitten uutetaan pois, ja menetelmään, jossa mikrohuokoiset hiukkaset sintrataan yhteen. Aikaisempiin alalla suoritettuihin ponnisteluihin uusien menetelmien kehittämiseksi on lisäksi sisältynyt liukenemattomia muutoksia näistä klassisista tai perusmenetelminä pidettävistä menetelmistä.

Kiinnostusta mikrohuokoisiin polymeerituotteisiin ovat lisänneet tämän tyyppisten materiaalien lukuisat erilaiset käyttömahdollisuudet. Tällaiset mahdolliset käytöt ovat hyvin tunnettuja, ja niistä voidaan mainita esim. käyttö värityyryihin tms., nahantapaisiin, hengittäviin levyihin ja suodatusvälineisiin. Kaikista käyttömahdollisuuksista huolimatta kaupallisesti niiden käyttö on ollut suhteellisen vaatimatonta. Lisäksi kaupallisesti käytetyillä menetelmillä on useita rajoi-

tuksia, jota ovat esteenä eri käyttöalojen vaatimalle muunnettavuudelle, jotta mikrohuokoiset tuotteet voisivat saada mahdollisia markkinoita.

Kuten edellä mainittiin, joitakin kaupallisesti saatavia mikrohuokoisia tuotteita valmistetaan hiukkaspommitustekniikalla. Tällaisella tekniikalla on mahdollista saada aikaan suhteellisen kapea-alainen huokoskokojakautuma, huokostilavuuden pitää kuitenkin tällöin olla suhteellisen alhainen (so. alle noin 10 % tyhjätilaa), jotta voitaisiin olla varmoja, ettei polymeeri hajoa valmistuksen aikana. Tätä tekniikkaa ei voida käyttää kovinkaan moniin polymeereihin johtuen siitä, että polymeeri ei syövy. Tätä menetelmää käytettäessä on lisäksi käytettävä suhteellisen ohutta polymeerilevyä tai -kalvoa ja menetelmän suoritus vaatii huomattavaa asiantuntemusta "kaksoisjälkien" välttämiseksi, josta on seurauksena ylisuurten huokosten muodostuminen.

Klassista faasi-inversiota on myös kaupallisesti käytetty mikrohuokoisten polymeerien muodostamiseksi selluloosa-asetaatista ja tietyistä muista polymeereista. Klassista faasi-inversiota on erittäin yksityiskohtaisesti käsitelty teoksessa R.E. Kesting, Synthetic Polymer Membranes, McGraw-Hill, 1971. Erityisesti tämän teoksen sivulla 117 on selvästi ilmoitettu, että klassinen faasi-inversio vaatii vähintään kolmen komponentin käyttöä, nimittäin polymeerin, tämän polymeerin liuottimen ja tämän polymeerin ei-liuottimen.

Viitattakoon myös US-patenttijulkaisuun 3 945 926, jossa on esitetty polykarbonaattihartsimembraanien muodostus valuliuksesta, joka sisältää hartsia, liuotinta ja paisutusainetta ja/ tai ei-liuotinta. Tässä patentissa palstalla 15 riveillä 42-47 todetaan, että täysin ilman paisutusainetta faasi-inversiota ei tavallisesti tapahdu ja että pienillä paisutusainepitoisuuksilla saadaan tulokseksi suljettuja soluja sisältäviä rakenteita.

Edellä olevasta käy selvästi ilmi, että klassisessa faasi-inversiossa on käytettävä liuotinta, joka pystyy liuottamaan systeemin huoneen lämpötilassa, joten esim. selluloosa-asetaatin sijasta ei voida käyttää mitä tahansa muuta polymeeriä. Prosessin suorituksen kannalta klassinen faasi-inversio rajoittuu yleensä kalvojen valmistuksessa tarvittavista suurista liuotinmääristä, jotka on jälkeinpäin uutettava pois. On myös ilmeistä, että klassisen faasi-inversiomenetelmän suoritus vaatii suhteellisen korkeasteista prosessin kontrollia, jotta saataisiin halutun konfiguraation omaavia rakenteita. Niinpä liuottimen, ei-liuottimen ja paisutukseen pitoisuuksia on kriittisesti säädettävä, kuten US-patenttijulkaisun 3 945 926 plastoilla 14-16 on selitetty. Pääinvastaisessa tapauksessa haluttaessa muuttaa saadun rakenteen huokosten lukua, kokoa ja homogeenisuutta mainittuja parametreja on muutettava "kokeile-hylkää"-menetelmällä.

Muita kaupallisesti saatavia mikrohuukoisia polymeereja valmistetaan sintraamalla mikrohuukoisia polymeerihiukkasia, jolloin polymeerina saattaa olla esim. korkeantiheyden polyetyleni, polyvinylideenifluoridi ym. Tällä menetelmällä on kuitenkin vaikeata saada moniin käyttötarkoituksiin tarvittava kapea-alainen huokoskokojakautuma.

Vielä eräässä yleisessä menetelmässä, joka on ollut huomattavien kokeilujen kohteena, polymeeriä kuumennetaan erilaisissa nesteissä dispersion tai liuoksen muodostamiseksi, ja sen jälkeen jäähdytetään, ja neste poistetaan liuottimella tms. Tämänkaltaisen menetelmä on suojattu seuraavilla US-patenteilla, jotka ovat ai-noastaan esimerkkeinä menetelmästä eivätkä ole kumulatiivisia: 3 607 793, 3 378 507, 3 310 505, 3 748 287, 3 536 796, 3 308 073 ja 3 812 224. On epätodennäköistä, että tätä tekniikkaa olisi suuremmassa määrin tai lainkaan käytetty kaupallisesti, johtuen luultavasti taloudellisen toteuttamisen vaikeudesta. Aikaisemmilla menetelmillä ei myöskään ole mahdollista valmistaa mikrohuukoisia polymeereja, joilla on suhteellisen homogeeninen mikrosolurakenne ja samalla kulloinkin haluttu huokoskoko ja kokojakautuma.

Millään aikaisemmalla mikrohuukoisten polymeerien valmistusmenetelmällä ei ole pystytty valmistamaan isotrooppisia olefiinisia tai hapetuspolymeereja, joiden huokoskoon pääosa on alueella noin 0,1 - noin 5  $\mu\text{m}$ , ja joilla siten on suhteellisen kapea-alainen

huokoskokojakautuma, eli tuotteen näytteessä on kaikkialla korkea-asteisen, tasainen huokoskoko. Joillakin ennen valmistetuilla olefiinisilla ja hapetuspolymeereilla on ollut edellä mainitulla alueella olevat huokoskoko, mutta ei suhteellisen kapea-alaista huokoskokojakautumaa, joten näillä materiaaleilla ei ole ollut olennaista arvoa sellaisilla käyttöaloilla kuin suodatus, joka vaatii korkea-asteista selektiivisyyttä. Tunnetuilla mikrohuokoisilla olefiinisilla tai hapetuspolymeereilla taas, joilla voidaan katsoa olevan suhteellisen kapea-alainen huokoskokojakautuma, on taas absoluuttinen huokoskoko ollut mainitun alueen ulkopuolella, huokosten ollessa tavallisesti huomattavasti alle sen koon, joka sopii ultrasuodatuksessa käytettäväksi. Joillakin ennen valmistetuilla olefiinisilla polymeereilla on ollut huokoskoko edellä mainitulla alueella ja suhteellisen kapea-alaisena pidettävä huokoskokojakautuma. Tällaiset materiaalit on kuitenkin valmistettu sellaisella menetelmällä, esim. venyttämällä, jolla tuloksena olevan anisotrooppisen materiaalin korkea-asteinen orientoituminen tekee sen sopimattomaksi monille käyttöaloille. Siten on ollut tarve tuottaa mikrohuukoisia olefiinisia ja hapetuspolymeereja, joilla on huokoskoko alueella noin 0,1 - noin 5  $\mu\text{m}$  ja joille on tunnusomaista suhteellisen kapea-alainen isotrooppinen huokoskokojakautuma.

Useilla tähän asti saatavana olevilla mikrohuukoisilla polymeereilla on lisäksi ollut suurena haittana alhainen juoksevuus niitä käytettäessä esim. mikrokiteisiin membraaneihin. Yhtenä pääasiallisena syynä alhaiseen juoksevuuteen on tällaisten polymeerien tyypillisen alhainen tyhjätila. Polymeerin rakenteesta voi olla esim. 20 % tai vähemmän "tyhjää" tilaa, jonka lävitse suodos saattaa virrata, jolloin loput 80 % on polymeerihartsia, jolla on mikrokiteinen rakenne. Siten on ollut myös sellaisen mikrohuukoisen, varsinkin olefiinisen polymeerin tarve, jossa tyhjän tilan osuus on korkea.

Keksinnön kohteena ovat mikrohuukoiset polymeeriset tuotteet, joille on tunnusomaista suhteellinen homogeenisuus ja kapea-alainen huokoskokojakautuma.

Toisena kohteena on helppo menetelmä, jolla mikrohuukoisia polymeereja voidaan valmistaa taloudellisesti.

Vielä eräänä kohteena on sellainen menetelmä mikrohuukoisten polymeerituotteiden valmistamiseksi, joka soveltuu käytettäväksi

moniin erilaisiin kestopuoveihin. Tähän liittyvänä spesifisempänä keksinnön kohteena on sellainen menetelmä, jolla helposti pystytään muodostamaan mikrohuokoisia polymeereja mistä tahansa synteettisestä kestopuovista mukaanlukien polyolefiinit, kondensaatiopolymeerit ja hapetuspolymeerit.

Vielä eräänä keksinnön kohteena ovat mikrohuokoiset polymeerit, joiden rakenne vaihtelee ohuista kalvoista suhteellisen paksumiin kappaleisiin asti. Tähän liittyvänä kohteena on mahdollisuus muodostaa mikrohuokoisia polymeereja monimutkaisiksi muotokappaleiksi.

Vielä eräänä kohteena keksinnöllä on menetelmä funktionaalisten nesteiden muuttamiseksi materiaaleiksi, joilla on kiinteän aineen ominaisuudet.

Esillä olevan keksinnön muut kohteet ja edut selviävät seuraavast tarkastelusta ja kuvioista, joissa on esitetty seuraavaa:

Kuviossa 1 on hypoteettisen polymeeri-nestesysteemin lämpötilan ja väkevyyden riippuvuus graafisena esityksenä, jossa on binodiali- ja spinodaalikäyrät. Kuvioista nähdään mikrohuokoisten polymeerien valmistuksessa esillä olevaa keksintöä sovellettaessa tarvittava väkevyyys.

Kuviossa 1A on graafisena esityksenä samankaltainen lämpötilan ja väkevyyden riippuvuus kuin kuviossa 1, mutta siinä on esitetty myös jähmettymispisteen alenemista osoittava faasikäyrä.

Kuvio 2 on 55x suurennuksella otettu mikrovalokuva, jossa nähdään sellaisen keksinnön mukaisen mikrohuokoisen polypropyleenipolymeerin makrorakenne, jossa on noin 75 % tyhjättilaa.

Kuviot 3-5 ovat kuvion 2 mikrohuokoisen polypropyleenirakenteen mikrovalokuvia vastaavasti suurennuksilla 550x, 2200x ja 5500x, ja niistä ilmenee solurakenteen homogeenisuus.

Kuviot 6-10 ovat vastaavasti suurennuksilla 1325x, 1550x, 1620x ja 1250x otettuja mikrovalokuvia muista mikrohuokoisista polypropyleenirakenteista. Näistä ilmenee rakenteen muuttuminen tyhjän tilan alentuessa 90 %:sta 70 %:iin, 60 %:iin, 40 %:iin ja 20 %:iin.

Kuviot 11-13 ovat vastaavasti suurennuksilla 2000x, 2050x ja 1950x otettuja mikrovalokuvia muista esillä olevan keksinnön mikrohuokoisista polypropyleenirakenteista. Niistä ilmenee solukoon pieneneminen polypropyleenipitoisuutta korotettaessa kuvion 11 10 paino-%:n tasosta kuvion 12 20 %:iin ja kuvion 13 30 %:iin.



Kuviot 14-17 ovat mikrovalokuvia suurennuksilla 250x, 2500x, 2500x ja 2475 esillä olevan keksinnön mikrohuukoista alhaisen tiheyden polyetyleenirakenteista. Kuvioissa 14 ja 15 on 20 paino-% polyetyleneä sisältävän mikrohuukoisen polymeerin makro- ja mikrorakenne, ja kuvioissa 16 ja 17 on vastaavasti 40 ja 70 % polyetyleneä sisältävien mikrorakenteet.

Kuviot 18 ja 19 ovat mikrovalokuvia suurennuksilla 2100x ja 2000x esillä olevan keksinnön mikrohuukoista korkean tiheyden polyetyleenirakenteista, ja niissä on vastaavasti esitetty 30 ja 70 paino-% polyetyleneä sisältävät rakenteet.

Kuviot 20 ja 21 ovat mikrovalokuvia suurennuksilla 2550a ja 2575x esillä olevan keksinnön mukaisista mikrohuukoista SBR-polymeereista, ja ne osoittavat saadun solurakenteen olevan homogeenista.

Kuvio 22 on mikrovalokuva suurennuksella 2400x mikrohuukoista metyyliipenteenipolymeerista.

Kuviot 23 ja 24 ovat mikrovalokuvia suurennuksilla 255x ja 2550x mikrohuukoista etyleeni-akryylihapokopolymeerista.

Kuvio 25 on mikrovalokuva suurennuksella 2500x polyfenylenioksidi-polystyreeni-seoksesta valmistetusta mikrohuukoista polymeerista.

Kuvio 26 on mikrovalokuva suurennuksella 2050x, ja se kuvaa mikrohuukoista polystyreenipolymeeria.

Kuvio 27 on mikrovalokuva suurennuksella 2000x mikrohuukoista polyvinyylikloridipolymeerista.

Kuviot 28 ja 29 ovat mikrovalokuvia suurennuksilla 2000x mikrohuukoista alhaisen tiheyden polyetyleenipolymeereista, ja niissä näkyy perusrakenteen osittainen peittyminen "Lehdistö"-rakenteella.

Kuvioissa 30-33 on esitetty käyrät elohopean tunkeutumisesta esillä olevan keksinnön mikrohuukoihin polypropyleenirakenteisiin, ja niistä ilmenee esillä olevan keksinnön polymeereille tunnusomaisen kapea-alainen huokoskokojakautuma.

Kuvioissa 34-40 on esitetty käyrät elohopean tunkeutumisesta kaupallisiin mikrohuukoihin tuotteisiin, nim. "Celgard" polypropyleeniin (kuvio 34), "Amerace A20" ja "Amerace A30" polyvinyylikloridiin (kuviot 35 ja 36), "Porex" polypropyleeniin (kuvio 37), "Millipore BDWP 29300" selluloosa-asetaattiin (kuvio 38), "Gelman

TCM-200" selluloosatriasetaattiin ja "Gelman Acropor Wa" akryyli-nitriili-polyvinyylidikloridikopolymeeriin (kuviot 39 ja 40).

Kuvioissa 41-43 on esitetty käyrät elohopean tunkeutumisesta mikrohuokoisiin rakenteisiin, jotka on valmistettu US-patentin 3 378 507 menetelmällä käyttäen polyetyleenä (kuviot 41 ja 42) ja polypropyleeniä (kuviot 43).

Kuviossa 44 on esitetty käyrä elohopean tunkeutumisesta mikrohuokoiseen rakenteeseen, joka on valmistettu US-patentin 3 310 505 mukaan.

Kuviot 45 ja 46 ovat mikrovalokuvia huokoisesta polyetyleenituotteesta, joka on valmistettu US-patentin 3 378 507 esimerkin 2 ohjeen mukaisesti käyttäen ruiskupuristustekniikkaa. Kuviossa 45 (suurenus 240x) on makrorakenne ja kuviossa 46 (suurenus 2400x) on mikrorakenne.

Kuviot 47 ja 48 ovat mikrovalokuvia huokoisesta polyetyleenituotteesta, joka on valmistettu US-patentin 3 378 507 esimerkin 2 ohjeen mukaisesti käyttäen muottipuristustekniikkaa, kuviossa 47 (suurenus 195x) on makrorakenne ja kuviossa 48 (suurenus 2000x) on mikrorakenne.

Kuviot 49 ja 50 ovat mikrovalokuvia huokoisesta polypropyleenituotteesta, joka on valmistettu US-patentin 3 378 507 esimerkin 2 ohjeen mukaisesti käyttäen ruiskupuristustekniikkaa, kuviossa 49 (suurenus 195x) on makrorakenne ja kuviossa 50 (suurenus 2000x) on mikrorakenne.

Kuviot 51 ja 52 ovat mikrovalokuvia huokoisesta polypropyleenituotteesta, joka on valmistettu US-patentin 3 378 507 esimerkin 2 ohjeen mukaisesti käyttäen muottipuristustekniikkaa, kuviossa 51 (suurenus 206x) on makrorakenne ja kuviossa 52 (suurenus 2000x) on mikrorakenne.

Kuviot 53 ja 54 ovat mikrovalokuvia huokoisesta polyetyleenituotteesta, joka on valmistettu US-patentin 3 310 505 esimerkin 2 ohjeen mukaisesti, kuviossa 53 (suurenus 205x) on makrorakenne ja kuviossa 54 (suurenus 2000x) mikrorakenne.

Kuviossa 55 on polypropyleeni- ja kinoliinipolymeeri/nestesysteemin sulamis- ja kiteytymiskäyrä.

Kuviossa 56 on polypropyleenin ja N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiinin polymeeri/neste-systeemin sulamiskäyrä ja useita kiteytymiskäyriä.

Kuviossa 57 on polypropyleenin ja dioktyyliftalaatin polymeeri/neste-systeemin sulamis- ja kiteytymiskäyrä. Tämä kuvio esittää systeemiä, joka ei kuulu esillä olevan keksinnön piiriin.

Kuviossa 58 on alhaismolekyyllipainosen polyetyleenin ja difenyylietterin-polymeeri/nestesysteemin faasidiagrammi, joka on määritetty jäähtymis- ja kuumennusnopeuksilla  $1^{\circ}\text{C}/\text{minuutti}$ .

Kuviossa 59 on useita sulamis- ja kiteytymiskäyriä alhaismolekyyllipainoisen polyetyleenin ja difenyylietterin-polymeeri/nestesysteemille.

Kuviossa 60 on lasitransitiokäyrä alhaismolekyyllipainoisen polystyreenin ja 1-dodekanolin-polymeeri/neste-systeemille.

Kuvio 61 on mikrovalokuva suurennuksella 5000x esillä olevan keksinnön mukaisesta polymetyylimetakrylaatista valmistetusta mikrohuokoisesta solurakenteesta, jossa on 70 %:n tyjättila.

Kuvio 62 on Nylon 11:n ja tetrametyleenisulfon-polymeeri/nestesysteemin sulamis- ja kiteytymiskäyrä.

Kuvio 63 on mikrovalokuva suurennuksella 2000x Nylon 11:sta valmistetusta keksinnön mukaisesta mikrohuokoisesta solurakenteesta, jossa on 70 %:n tyhjättila.

Kuvio 64 on mikrovalokuva suurennuksella 2000x polykarbonaatista valmistetusta keksinnön mukaisesta mikrohuokoisesta solurakenteesta, jossa on 70 %:n tyhjättila.

Kuvio 65 on mikrovalokuva suurennuksella 2000x polyfenyleenioksidista valmistetusta keksinnön mukaisesta mikrohuokoisesta solurakenteesta, jossa on 70 %:n tyhjättila.

Kuviot 66 ja 67 ovat mikrovalokuvia suurennuksella 2000x polypropyleenista valmistetusta keksinnön mukaisesta mikrohuokoisista ei solumaisista rakenteista, joissa on vastaavasti 60 %:n ja 75 %:n tyhjättila.

Kuvioissa 68 ja 69 on esitetty käyrät elohopean tunkeutumisesta vastaavasti 60 %:n tyhjättilan ja 75 %:n tyhjättilan omaavaan keksinnön piiriin kuuluvaan mikrohuokoiseen polypropyleenirakenteeseen.

Kuviossa 70 on esitetty graafisesti esillä olevan keksinnön mikrohuokoisten solurakenteiden ainutlaatuisuutta verrattuna tiettyihin tunnettuihin koostumuksiin.

Vaikka keksintöä voidaan toteuttaa monin eri muunnoksien ja vaihtoehtojen, tullaan seuraavassa kuvaamaan yksityiskohtaisesti

edulliset toteutusmuodot. On kuitenkin ymmärrettävä, ettei ole tarkoitus rajoittaa keksintöä esitettyihin määrättyihin muotoihin. Pääinvastoin keksinnön katsotaan peittävän kaikki muunnokset ja vaihtoehtoiset muodot, jotka ovat keksinnön hengen mukaisia sellaisena kuin keksintö on esitetty vaatimuksissa.

Nyt on keksitty, että mikä tahansa synteettinen kestopuovi voidaan saada mikrohuokoiseen muotoon ensin kuumentamalla tätä polymeeriä ja sen kanssa yhteensopivaa nestettä, josta lähemmin alla, riittävän korkeassa lämpötilassa riittävän pitkän ajan homogeenisen liuoksen aikaansaamiseksi. Näin muodostetun liuoksen annetaan sitten saada haluttu muoto, ja se jäähdytetään sitten tässä muodossa sellaisella nopeudella ja sellaiseen lämpötilaan, että saadaan alulle termodynaamisesta epätasapainosta johtuva neste-neste-faasi-erottuminen. Kun liuos jäähdytetään halutussa muodossa, siihen ei kohdisteta mitään sekoitusta tai muuta leikkaavaa voimaa jäähtymisen aikana. Jäähdytystä jatketaan, jolloin muodostuu kiinteä aine. Kiinteä aineen tulee saavuttaa riittävä mekaaninen kiinteytys, jotta sitä voitaisiin käsitellä ilman sen fysikaalista hajoamista. Lopuksi saadusta kiinteästä aineesta poistetaan ainakin olennainen osa yhteensopivasta nesteestä, jolloin saadaan haluttu mikrohuokoinen polymeeri.

Tietyille esillä olevan keksinnön uusille mikrohuokoisille olefiinisille ja hapetuspolymeereille on tunnusomaista kapea-alainen huokoskokojakautuma, joka on määritetty mittaamalla elohopean tunkeutuminen niihin porosimetrillä. Kapea-alainen huokoskokojakautuma voidaan analyttisesti ilmoittaa terävyysfunktion "S" avulla, joka määritellään tarkemmin alla. Esillä olevan keksinnön olefiinisten ja hapetuspolymeerien "S"-arvot ovat noin 1 - noin 10. Keksinnön mukaisille polymeereille on myös tunnusomaista, että niiden keskimääräiset huokoskoot ovat noin 0,10 - noin 5  $\mu\text{m}$ , edullisesti noin 0,2 - noin 1  $\mu\text{m}$ . Lisäksi nämä mikrohuokoiset tuotteet ovat olennaisesti isotrooppisia, joten niillä on pääasiassa samanlainen poikkileikkaus-konfiguraatio analysoituina missä tahansa avaruustasossa.

Keksinnön toisena aspektina on menetelmä mikrohuokoisten polymeerien valmistamiseksi siten, että seosta, joka sisältää synteettistä kestopuovia, varsinkin polyolefiinia, etyleeniaryylihapokopo-

lymeeria, polyfenyleenioksidi-polystyreeniseosta tai yhden tai useamman edellä mainitun polymeerin seosta ja yhteensopivaa nestettä, kuumennetaan sellaisessa lämpötilassa niin kauan, että saadaan homogeeninen liuos. Sitten liuos jäähdytetään, jolloin muodostuu olennaisesti samanaikaisesti suuri määrä olennaisesti samankokoisia nestepisaroita. Jäähdytystä jatketaan sitten polymeerin saamiseksi kiinteään muotoon, ja saadusta kiinteästä aineesta poistetaan ainakin olennainen osa nesteestä, jolloin saadaan haluttu solumainen polymeerirakenne.

Esitetyllä menetelmällä saadaan tulokseksi mikrohuukoisia polymeerituotteita, joille on tunnusomaista solumainen, kolmiulotteinen, tyhjätila-mikrorakenne, so. siinä on joukko olennaisesti pallonmuotoisia suljettuja soluja ja huokosia tai käytäviä, jotka saavat viereiset solut toistensa yhteyteen. Perusrakenne on suhteellisen homogeeninen, ja solut ovat tasaisesti jakautuneina kaikissa kolmessa ulottuvuudessa, ja niitä yhdistävillä huukosilla on läpimitta, joiden kokojakautuma mitattuna elohopean tunkeutumisella on suhteellisen kapea-alainen. Tällaisen rakenteen omaavista mikrohuukoista polymeereista tullaan tästä lähtien yksinkertaisuuden vuoksi käyttämään nimitystä "solumainen".

Läheisenä aspektina keksinnössä esitetään uudet mikrohuukoiset polymeerituotteet, jotka käyttäytyvät kiinteiden aineiden tavoin ja sisältävät suhteellisen suuria määriä funktionaalisesti hyödyllisiä nesteitä, esim. polymeerilisäaineita, kuten tulenestoaineita. Tällä tavoin hyödyllisille nesteille voidaan saada kiinteään aineen käsittelyedut, ja niitä voidaan käyttää suoraan esimerkiksi perusseokseen. Tällaisia tuotteita voidaan valmistaa suoraan käyttämällä funktionaalista nestettä yhteensopivana nesteenä ja jättämällä yhteensopivan nesteen poistaminen suorittamatta tai epäsuorasti joko imeyttämällä mikrohuukoinen polymeeri yhteensopivan nesteen poistamisen jälkeen funktionaalisella nesteellä tai syrjäyttämällä yhteensopiva neste ennen poistoa funktionaalisen nesteen liittämiseksi.

Laajasti ottaen esillä olevan keksinnön menetelmä käsittää halutun polymeerin kuumentamisen sopivan yhteensopivan nesteen kanssa homogeenisen liuoksen saamiseksi, tämän liuoksen jäähdyttämisen sopivalla tavalla kiinteään aineen saamiseksi ja lopuksi nes-

teen uuttamisen mikrohuokoisen materiaalin saamiseksi. Alla kuvataan lähemmin keksinnön soveltamiseen liittyviä seikkoja.

Kuten esitettiin, keksinnön menetelmällä voidaan yllättäen saada mikä tahansa synteettinen kestopuovi mikrohuokoiseksi. Keksinnön menetelmä sopii olefiinisille polymeereille, kondensaatiopolymeereille ja hapetuspolymeereille.

Esimerkkeinä sopivista ei-akryylihappopolylefiineista ovat alhaisen tiheyden polyetyleni, korkean tiheyden polyetyleni, polypropyleeni, polystyreeni, polyvinyylikloridi, akryylnitriili-butadieenistyreeni-terpolymeerit, styreeni-akryylnitriili-kopolymeerit, styreeni-butadieeni-kopolymeerit, poly(4-metyylipentteeni-1), polybutyleeni, polyvinylideenikloridi, polyvinyylibutyraali, kloorattu polyetyleni, etyleeni-vinyyliasetaatti-kopolymeerit, polyvinyyliasetaatti ja polyvinyylialkoholi.

Sopivia akryylipolylefiineja ovat esim. polymetyylimetakrylaatti, polymetyyliakrylaatti, etyleeni-akryylihapo-kopolymeerit ja etyleeni-akryylihappometallisuola-kopolymeerit.

Käytettäväksi sopivista hapetuspolymeereistä on esimerkkinä polyfenyleenioksidi. Sopivia kondensaatiopolymeereja ovat esim. polyetyleenitereftalaatti, polybutleenitereftalaatti, Nylon 6, Nylon 11, Nylon 66, polykarbonaatit ja polysulfoni.

Keksintöä sovellettaessa tarvitsee siten vain ensin valita synteettinen kestopuovi, joka halutaan saada mikrohuokoiseksi. Kun polymeeri on valittu, seuraavaksi on valittava yhteensopiva neste ja käytettävä polymeerin ja nesteen välinen pajoussuhde. Keksinnössä voidaan myös käyttää useampien polymeerien seosta. Polymeeria ja nestettä sekoitetaan ja kuumennetaan lämpötilassa, jossa muodostuu kirkas, homogeeninen liuos. Jollei liuosta saada muodostumaan millään nesteväkevyydellä, niin neste on sopimaton, eikä sitä voida käyttää kysymyksessä olevan polymeerin kanssa.

Selektiivisyyden vuoksi ei voida etukäteen täydellä varmuudella ennustaa, onko määrätty neste sopiva määrätyle polymeerille. Voidaan kuitenkin esittää joitakin hyödyllisiä ohjesääntöjä. Polymeerin ollessa polaariton ovat oletettavasti sopivimpia polaarittomat nesteet, joilla on samankaltaiset liukoisuusparametrit liuotuslämpötilassa. Jollei tällaisia parametreja ole saatavana, voidaan käyttää yleisenä ohjeena helpommin saatavana olevia liukoisuuspara-

metrejä huoneen lämpötilassa. Samoin polaarisia polymeereja käytettäessä olisi ensin tutkittava polaariset orgaaniset liuottimet, joilla on samankaltaiset liukoisuusparametrit. Myös nesteen suhteellisen polarisuuden tai polaarittomuuden tulisi olla samankaltainen polymeerin suhteellisen polarisuuden tai polaarittomuuden kanssa. Lisäksi hydrofobisten polymeerien kanssa sopivat tyypillisesti nesteet, jotka liukenevat huonosti tai ei lainkaan veteen. Toisaalta polymeerit, joilla on taipumusta hydrofiilisyyteen, tarvitsevat nesteen, joka on jonkin verran vesiliukoinen.

Sopivista nesteistä tietyt, erityyppisten orgaanisten yhdisteiden lajit ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi, näitä ovat esimerkiksi alifaattiset ja aromaattiset hapot, alifaattiset, aromaattiset ja sykliset alkoholit, aldehydit, primääriset ja sekundääriset amiinit, aromaattiset ja etoksiloidut amiinit, diamiinit, amidit, esterit ja diesterit, eetterit, ketonit ja erilaiset hiilivedyt ja heterosyklit. On kuitenkin huomattava, että sopivuus on täysin selektiivinen. Siten eivät esimerkiksi kaikki alifaattiset hapot sovi käytettäväksi, eivätkä kaikki korkean tiheyden polyetyleenin kanssa sopivat nesteet välttämättä sovi esimerkiksi polystyreenille.

On huomattava, että minkä tahansa systeemin sopivat polymeeri-neste-suhteet voidaan helposti johtaa parametrien avulla, kuten seuraavassa esitetään.

Kun käytetään useamman polymeerin seosta, on ymmärrettävä, että sopivien nesteiden täytyy tyypillisesti olla käyttökelpoisia kaikkien mukana olevien polymeerien kanssa. Polymeeriseoksella voi mahdollisesti kuitenkin olla sellaisia ominaisuuksia, ettei nesteen tarvitse olla kaikkien käytettyjen polymeerien kanssa soveltuva. Esimerkkinä on sellainen seos, jossa on yhtä tai useampaa polymeeriaineosaa läsnä suhteellisen pieninä määrinä, jotka eivät merkittävämmän vaikuta seoksen ominaisuuksiin; tällöin ei käytetyn nesteen tarvitse olla sopiva kuin pääasiallisen polymeerin polymeerien kanssa.

Vaikkakin useimmat sopivista aineista ovat nesteitä, voidaan kuitenkin myös käyttää aineita, jotka ovat huoneen lämpötilassa kiinteitä, kunhan vain saadaan muodostumaan liuos polymeerin kanssa korotetussa lämpötilassa, eikä aine vaikuta haitallisesti mikrohuokoisen rakenteen muodostumiseen. Tarkemmin esittäen, kiinteätä materiaalia voidaan käyttää, jos faasien erottuminen jäähdytysvai-

heen aikana tapahtuu neste-neste-erottumisena eikä neste-kiinteäaine-erottumisena, kuten seuraavassa selvitetään. Käytetty nestemäärä voi yleensä vaihdella välillä noin 10 - noin 90 %.

Kuten yllä esitettiin, mitä tahansa kestopuovipolymeeria voidaan käyttää kunhan valittu neste muodostaa polymeerin kanssa liuoksen ja väkevyys on sellainen, että aikaansaadaan jäähtymisen yhteydessä tapahtuvassa erottumisessa jatkuva polymeerifaasi, kuten jäljempänä lähemmin kuvataan. Jotta annettaisiin selvempi kuva sopivasta polymeeri-neste-systeemin alueesta on seuraavassa lyhyt yhteenveto joistakin käyttökelpoisista systeemeistä.

Muodostettaessa mikrohuokoisia polymeereja polypropyleenista ovat käyttökelpoisiksi osoittatuneet alkoholit, kuten 2-bentsyyliamino-1-propanoli ja 3-fenyyli-1-propanoli, aldehydit, kuten salisylihappoaldehydi, amidit, kuten N,N-dietyyli-m-toluamidi, amiinit, kuten N-heksyyli-dietanoliamiini, N-behenyyli-dietanoliamiini, N-kookos-dietanoliamiini, bensyyliamiini, N,N-bis- $\beta$ -hydroksietyylisykloheksyyliamiini, difenyyliamiini ja 1,12-diaminododekaani, esterit, kuten metyylibentsoaatti, bensyylibentsoaatti, fenyyლისალისლაatti, metyyლისალისლაatti, ja dibutyylitalaatti, ja eetterit, kuten difenyylietteri, 4-bromidifenyylietteri ja dibentsyylietteri. Lisäksi käyttökelpoisia ovat halogeenihiilivedyt, kuten 1,1,2,2-tetrabromietaani ja hiilivedyt, kuten trans-stilbeeni, alkyylifosfiitit, sekä ketonit, kuten metyylinonyyliketoni.

Muodostettaessa mikrohuokoisia polymeereja korkean tiheyden polyetyleenistä sopiviksi nesteiksi on havaittu tyydyttyneet alifaattiset hapot, kuten dekaanihappo, primääriset tyydyttyneet alkoholit, kuten dekyylialkoholi ja 1-dodekanoli, sekundääriset alkoholit, kuten 2-undekanoli ja 6-undekanoli, etoksiloidut amiinit, kuten N-lauryyli-dietanoliamiini, aromaattiset amiinit, kuten N,N-dietyylaniliini, diesterit, kuten dibutyylisebakaatti ja diheksyylisebakaatti, ja esterit, kuten difenyylietteri ja bensyylietteri. Muita sopivia nesteitä ovat esim. halogenoidut yhdisteet, kuten oktabromidifenyyli, heksabromibentseeni ja heksabromisyklodekaani, hiilivedyt, kuten 1-heksadekaani, difenyylimetaani ja naftaleeni, aromaattiset yhdisteet, kuten asetofenoni ja muut orgaaniset yhdisteet, kuten alkyylifosfiitit ja kinoliini, ja ketonit, kuten metyylinonyyliketoni.



Muodostettaessa mikrohuukoisia polymeereja alhaisentiheyden polyetyleenistä seuraavat nesteet ovat osoittautuneet käyttökelpoisiksi: tyydyttyneet alifaattiset hapot, kuten heksaanihappo, kapryylihappo, dekaanihappo, undekaanihappo, lauriinihappo, myristiinihappo, palmitiinihappo ja steariinihappo, tyydyttymättömät alifaattiset hapot, kuten öljyhappo ja erukahappo, aromaattiset hapot, kuten bentsoehappo, fenyylisteariinihappo, polysteariinihappo ja ksylyylibeheenihihappo, sekä muut hapot, kuten haarautuneet karboksyylihapot, joiden ketjujen pituudet ovat 6, 9 ja 11 hiiliatomia, mäntyöljyhapot ja hartsihapot, primääriset tyydyttyneet alkoholit, esim. 1-oktanoli, nonyylialkoholi, dekyylialkoholi, 1-dekanoli, 1-dodekanoli, tridekyylialkoholi, setyylialkoholi ja 1-heptadekanoli, primääriset tyydyttymättömät alkoholit, kuten undekylenyylialkoholi ja oleyylialkoholi, sekundääriset alkoholit, kuten 2-oktanoli, 2-undekanoli, dinonylikarbinoli ja diundekyylikarbonoli, ja aromaattiset alkoholit, kuten 1-fenyylietanoli, 1-fenyyli-1-pentanol, nonyylifenoli, fenyylistearyylialkoholi ja 1-naftoli. Muita käytettäväksi sopivia hydroksyyliipitoisia yhdisteitä ovat esim. oleyylialkoholin polyoksietyleenieetterit ja polypropyleeniglykoli, jolla on keskimääräinen molekyylipaino noin 400. Vielä muita käyttökelpoisia nesteitä ovat sykliset alkoholit, kuten 4-tert.-butyyli sykloheksanoli ja mentoli, aldehydit, kuten salisyylisäilyhappoaldehydi, primääriset amiinit, kuten oktyyliamiini, tetradekyyliamiini ja heksadekyyliamiini, sekundääriset amiinit, kuten bis-(1-etyyli-3-metyylipentyyli)amiini ja etoksiloidut amiinit, kuten N-lauryylidietanoliamiini, N-tali-dietanoliamiini, N-stearyylidietanoliamiini ja N-kookos-dietanoliamiini.

Muita käyttökelpoisia nesteitä ovat aromaattiset amiinit, kuten N-sek.-butyylianiiliini, dodekyylianiiliini, N-N-dimetyylianiiliini, N,N-dietyylianiiliini, p-toluidiini, N-etyyli-o-toluidiini, difenyyliamiini ja aminodifenyyliamidi, diamiinit, kuten erukyyli-1,3-propaanidiamiini ja 1,8-diamino-p-metaani, muut amiinit, kuten haarautuneet tetramiinit ja syklo-dodekyyliamiini, amidit, kuten kookosamidi, hydrattu taliamidi, oktadekyyliamidi, erukahappoamidi, N,N-dietyylitoluamidi ja N-trimetyylipropaanistearamidi, tyydyttyneet alifaattiset esterit, kuten metyylikaprylaatti, etyyli-lauraatti, isopropyylimyristaatti, etyyli-palmitaatti, isopropyli-palmitaatti,

metyylistearaatti, isobutyylistearaatti ja tridekyylistearaatti, tyydyttämättömät esterit, kuten stearyyliakrylaatti, butyyliundekylenaatti ja butyylioleaatti, alkoksiesterit, kuten butoksietyyli-stearaatti ja butoksietyylioleaatti, aromaattiset esterit, kuten vinyylifenyylistearaatti, isobutyylifenyylistearaatti, tridekyylifenyylistearaatti, metyylibentsoaatti, etyylibentsoaatti, butyylibentsoaatti, bentsyylibentsoaatti, fenyyllilauraatti, fenyyllisalisylaatti, metyyllisalisylaatti ja bentsyyliasetaatti, ja diesterit, kuten dimetyylifenyleenidistearaatti, dietyyliftalaatti, dibutyyliftalaatti, di-iso-oktyyliftalaatti, dikapryyliadipaatti, dibutyylisebakaatti, diheksyylisebakaatti, di-iso-oktyylisebakaatti, dikapryylisebakaatti ja dioktyylimaleaatti. Vielä muita käytettäviksi sopivia nesteitä ovat polyetyleeniglykoliesterit, kuten polyetyleeniglykoli (jonka keskimääräinen molekyylipaino on noin 400), difenyylistearaatti, polyhydroksyylihapoesterit, kuten risiiniöljy (triglyseridi), glyserolimonostearaatti, glyserolimonoleaatti, glyserolidistearaatti, glyserolidioleaatti ja trimetylolipropaanimonofenyylistearaatti, eetterit, kuten difenyylietteri ja bentsyylietteri, halogenoidut yhdisteet, kuten heksakloorisyklopentadieeni, oktabromibifenyyli, dekabromidifenyylioksidi ja 4-bromidifenyylietteri, hiilivedyt, kuten 1-noneeni, 2-noneeni, 2-undekeeni, 2-heptadekeenin, 2-nonadekeenin, 3-eikoseenin, 9-nonadekeenin, difenyyylimetaani, trifenyyylimetaani ja trans-stilbeenin, alifaattiset ketonit, kuten 2-heptanoni, metyylinonyyliketoni, 6-undekanoni, metyyliundekyyliketoni, 6-tridekanoni, 8-pentadekanoni, 11-pentadekanoni, 2-heptadekanoni, metyyliheptadekyyliketoni, dinonyyliketoni ja distearyyliketoni, aromaattiset ketonit, kuten asetofenoni ja bentsofenoni, ja muut ketonit, kuten ksantoni. Vielä muita sopivia nesteitä ovat fosforipitoiset yhdisteet, kuten triksylenyylifosfaatti, polysiloksaanit, Muget hyacinth (An Merigenaebler, inc.), Terpeneol Prime n:o 1 (Givaudan-Delawanna, Inc.), Bat Oil Fragrance # 5864 K (International Flavor & Fragrance, Inc.), Phosclere P315C (organofosfiitti), Phosclere P576 (organofosfiitti), styrenoitu nonyylifenoli, kinoliini ja kinaldiini.

Mikrohuokoisten polymeerituotteiden valmistamiseksi polystyreenistä sopivat käytettäviksi esimerkiksi tris-halogenoitu propyylifosfaatti, aryyli/alkyylifosfiitit, 1,1,2,2-tetrabromietaani, tribromineopentyylialkoholi, 40 % Voranol C.P. 3000 polyolia ja tribromineopentyylialkoholia 60 %, tris- $\beta$ -kloorietyylifosfaatti, tris(1,3-dikloori-isopropyli)fosfaatti, tri(diklooripropyli)

fosfaatti, diklooribentseeni ja 1-dodekanoli.

Muodostettaessa mikrohuukoisia polymeereja polyvinyylidikloridista käyttökelpoisia nesteitä ovat esimerkiksi aromaattiset alkoholit, kuten metoksibentsyylialkoholi, 2-bentsyyliamino-1-propanoli ja muut hydroksyyllipitoiset nesteet, kuten 1,3-dikloori-2-propanoli. Vielä muita sopivia nesteitä ovat halogenoidut yhdisteet, kuten Firemaster T44P (tetrabromiftaalihappodiesteri) ja aromaattiset hiilivedyt, kuten trans-stilbeeni.

Lisäksi keksinnön mukaan mikrohuukoisia tuotteita on valmistettu muista polymeereista ja kopolymeereista sekä seoksista. Mikrohuukoisten tuotteiden valmistamiseksi styreeni-butadieeni-kopolymeereista sopivia nesteitä ovat esim. dekyylialkoholi, N-talidietanoliamiini, N-kookosdietanoliamiini ja difenyyliamiini. Sopivia nesteitä mikrohuukoisten tuotteiden valmistamiseksi etyleeni-akryylihappokopolymeerisuoloista ovat esim. N-talidietanoliamiini, N-kookosdietanoliamiini, dibutyyliftalaatti ja difenyylietteri. Mikrohuukoisia tuotteita, joissa käytetään iskunkestävää polystyreeniä, voidaan muodostaa käyttäen nesteinä heksabromibifenyyliä ja alkyyli/aryylifosfiitteja. "Noryl"-polyfenyleenioksidi-polystyreeni-seoksista (General Electric Company) voidaan valmistaa mikrohuukoisia polymeereja käyttäen N-kookosdietanoliamiinia, N-talidietanoliamiinia, difenyyliamiinia, dibutyyliftalaattia ja heksabromifenolia. Mikrohuukoisia polymeereja voidaan valmistaa alhaisantiheyden polyetyleenin ja klooratun polyetyleenin seoksista käyttäen nesteenä 1-dodekanolia, difenyylietteriä ja N-talidietanoliamiinia. Käyttäen nesteenä 1-dodekanolia voidaan mikrohuukoisia tuotteita valmistaa seuraavista seoksista: polypropyleeni-kloorattu polyetyleni, korkeantiheyden polyetylenikloorattu polyetyleni, korkeantiheyden polyetyleni-polyvinyylidikloridi ja korkeantiheyden polyetyleenin ja akryylinitriili-butadieenistyyreenin (ABS) terpolymeerit. Mikrohuukoisten tuotteiden valmistamiseksi polymetyyli-metakrylaatista ovat 1,4-butaanidioli ja lauriinihappo osoittautuneet sopiviksi. Mikrohuukoisen Nylon 11:n valmistukseen voidaan käyttää etyleenikarbonaattia, 1,2-propyleenikarbonaattia tai tetrametyleenisulfonia. Mentolia voidaan käyttää mikrohuukoisten tuotteiden valmistamiseen polykarbonaatista.

Käytettävä nestemäärä saadaan kuviossa 1 esitetyistä systeemin binodiaali- ja spinodaalikäyristä.  $T_m$  on binodiaalikäyrän

maksimilämpötila (so. systeemin maksimilämpötila, jossa binodiaalinen hajoaminen tapahtuu),  $T_{ucs}$  tarkoittaa ylempää kriittistä liuoslämpötilaa (so. maksimilämpötilaa, jossa spinodaalinen hajoaminen tapahtuu),  $\phi_m$  tarkoittaa polymeerin konsentraatiota lämpötilassa  $T_m$ ,  $\phi_c$  tarkoittaa kriittistä konsentraatiota ja  $\phi_x$  tarkoittaa systeemissä keksinnön mukaisen ainutlaatuisen mikrohuokoisen polymeerirakenteen aikaansaamiseksi tarvittavaa polymeerin konsentraatiota. Teoriassa  $\phi_m$ :n ja  $\phi_c$ :n tulisi itse asiassa olla identtisiä; kuitenkin johtuen kaupallisesti saatavien polymeerien molekyylipainojakautumasta  $\phi_c$ :n arvo voi olla noin 5 paino-% suurempi kuin  $\phi_m$ :n arvo. Keksinnön mukaisen ainutlaatuisen mikrohuokoisen rakenteen muodostamiseksi tietyssä systeemissä käytetyn polymeerin konsentraation  $\phi_x$ :n täytyy olla suurempi kuin  $\phi_c$ . Jos polymeerin konsentraatio on pienempi kuin  $\phi_c$ , systeemiä jäähdytettäessä tapahtuvassa faasien erottumisessa muodostuu jatkuva nestefaasi ja epäjatkuva polymeerifaasi. Toisaalta, jos käytetään sopivaa polymeerikonsentraatiota, varmistutaan siitä, että systeemin jäähtyessä faasien erottumislämpötilaan saadaan jatkuvaksi faasiksi polymeerifaasi, kuten keksinnön mukaisten ainutlaatuisten mikrosoluisten rakenteiden valmistamiseen vaaditaan. Samoin on ilmeistä, että jatkuvan polymeerifaasin muodostumisen edellytyksenä faasien erottuessa on, että aluksi on muodostunut liuos. Kun ei noudateta keksinnön menetelmää, vaan aluksi muodostetaan dispersio, niin saatu mikrohuokoinen tuote on samankaltainen kuin polymeeri, joka on valmistettu sintraamalla yhteen polymeerihiukkasia.

Näin ollen on huomattava, että käyttökelpoinen polymeerikonsentraatio eli käytettävä nestemäärä vaihtelee riippuen systeemistä. Useille systeemeille on jo kehitetty sopivia faasidiagrammikäyriä. Jos sopivaa käyrää ei kuitenkaan ole saatavissa, se voidaan helposti saada tunnetulla tekniikalla. Sopivan tekniikan ovat esimerkiksi esittäneet Smolders, van Aartsen ja Steenbergen, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, 243, 14 (1971).

Yleisempi graafinen esitys hypoteettisen polymeeri-nestesysteemin lämpötilan ja konsentraation riippuvuudesta on kuviossa 1A. Käyrän osa kohdasta  $\delta$  kohtaan  $\alpha$  edustaa neste-neste-faasierottumisen termodynaamista tasapainoa. Käyrän osa kohdasta  $\alpha$  kohtaan  $\beta$  edustaa neste-kiinteäainefaasierottumisen tasapainoa, joka vastaa hypoteettisen neste-polymeeri-systeemin normaalia jähmettymispisteen

alenemiskäyrää. Ylempi varjostettu alue edustaa ylempää neste/nesteseikoittumattomuutta, jollainen joissakin systeemeissä saattaa olla. Katkoviiva edustaa kiteytymislämpötilan alenemista seurauksena jäähtymisestä sellaisella nopeudella, jolla tapahtuu termodynaamisesti epätasapainossa oleva neste-neste-faasierottuminen. Kiteytymis-koostumuskäyrän tasainen osa määrittelee käytettäväksi sopivan koostumusalueen, joka on riippuvainen käytetystä jäähtymisnopeudesta, kuten myöhemmin lähemmin selvitetään.

Siten jokaista jäähtymisnopeutta vastaten voidaan saada kiteytymislämpötila-hartsipitoisuus- tai yhteensopivan nesteen pitoisuuskäyrän piste ja siten määrittää neste/polymeeri-pitoisuusrajat, joilla tietyllä jäähtymisnopeudella saadaan haluttuja mikrohuokoisia rakenteita. Kiteisillä polymeereillä käyttökelpoisen konsentraatioalueen määrittäminen edellä mainitun kiteytymiskäyrän avulla on hyvä vaihtoehto kuviossa 1 esitetylle faasidiagrammille. Esimerkkinä edellä olevasta viitataan kuvioon 55, jossa on graafinen esitys lämpötilasta polymeeri/nestepitoisuuden funktiona, ja jossa on esitettyä laajalla konsentraatioalueella polypropyleeni/kinoliini-systeemin sulamiskäyrä kuumennusnopeudella  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ja kiteytymiskäyrä. Kuten kiteytymiskäyrästä voidaan nähdä jäähtymisnopeudella  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sopiva konsentraatioalue on noin 20 %:sta polypropyleenia noin 70 %:iin polypropyleenia.

Kuviossa 56 on graafinen esitys lämpötilan ja polymeeri/nestekoostumuksen riippuvuudesta, kun polymeerina on polypropyleeni ja nesteenä N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiini. Ylin käyrä on sulamiskäyrä kuumennusnopeudella  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Alemmat käyrät esittävät laskevassa järjestyksessä kiteytymiskäyriä jäähtymisnopeuksilla  $8^{\circ}\text{C}$ ,  $16^{\circ}\text{C}$ ,  $32^{\circ}\text{C}$  ja  $64^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Käyristä nähdään kaksi samanaikaista ilmiötä, jotka tapahtuvat jäähtymisnopeuden kasvaessa. Ensinnäkin käyrän tasainen osa, joka edustaa suhteellisen vakaata kiteytymislämpötilaa laajalla konsentraatioalueella, alenee jäähtymisnopeuden kasvaessa, osoittaen että mitä suurempi jäähtymisnopeus on, sitä alempi on todellinen kiteytymislämpötila.

Toisena ilmiönä on kiteytymiskäyrän suunnan muutos jäähtymisnopeuden muuttuessa. Voidaan havaita, että kiteytymiskäyrän tasainen osa laajenee jäähtymisnopeuden kasvaessa. Tämän mukaisesti voidaan olettaa, että korottamalla jäähtymisnopeutta voidaan vastaavasti laajentaa sopivaa konsentraatioaluetta, jolla keksinnön menetelmää voidaan soveltaa, ja saadaan keksinnön mukaisia mikro-

huokoisia rakenteita. Edellä olevasta seuraa, että tietyn systeemin käyttökelpoisen konsentraatioalueen määrittämiseksi tarvitsee valmistaa vain joitakin edustavia polymeeri/nestekonsentraatioita ja jäähdyttää nämä jollakin halutulla nopeudella. Kiteytymislämpötilojen määrittämisen jälkeen sopivan konsentraatioalue on aivan ilmeinen.

Kuviossa 57 on polypropyleeni-dioktyyliftalaatti-systeemin lämpötilan ja polymeeri/neste-konsentraation riippuvuutta osoittavat käyrät. Ylempi käyrä on systeemin sulamiskäyrä koko konsentraatioalueella, ja alempi käyrä on kiteytymiskäyrä samalla konsentraatioalueella. Koska kiteytymiskäyrässä ei esiinny tasaista aluetta, jolla kiteytymislämpötila pysyy tietyllä konsentraatioalueella olennaisesti vakiona, ei voida odottaa polypropyleeni/dioktyyliftalaatti-systeemin pystyvän muodostamaan mikrohuokoisia rakenteita, eikä se muodostakaan.

Faasidiagrammimenetelmän erinomaisen korrelaation havaitsemiseksi määritettäessä sopivia polymeeri/neste-konsentraatioalueita, sekä siihen käytetyn kiteytymismenetelmän arvostamiseksi viitataan kuvioihin 58 ja 59. Kuviossa 58 on alhaisen molekyylipainon polyetyleenin ja difenyylietteripolymeeri/neste-systeemin faasidiagrammi, joka on määritetty tavanomaisella valohajontatekniikalla käyttäen lämpötilasäädettyä astiaa. Kuvion 58 faasidiagrammista nähdään, että  $T_m$  on noin  $135^{\circ}\text{C}$ , ja  $\phi_m$  on noin 7 % polymeeria. Lisäksi siitä nähdään, että noin 45 %:n polymeerikonsentraatiolla samenessipistekäyrä leikkaa jähmettymispisteen alenemiskäyrän, mikä osoittaa, että sopiva konsentraatioalue on noin 7 - noin 45 % polymeeria.

Kuvion 58 käyttökelpoista työskentelyaluetta voidaan verrata kuvion 59 avulla määritettyyn alueeseen. Kuviossa 59 nähdään saman systeemin sulamiskäyrät kuumennusnopeuksilla  $8^{\circ}\text{C}$  ja  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ja saman systeemin kiteytymiskäyrät jäähtymisnopeuksilla  $8^{\circ}\text{C}$  ja  $16^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Kiteytymiskäyristä nähdään, että olennaisesti tasainen osa ulottuu jonkin verran alle 10 %:n polymeerikonsentraatiosta noin 42-45 %:n konsentraatioon jäähtymisnopeudesta riippuen. Siten kiteytymiskäyristä saadut tulokset ovat hämmästyttävän hyvin yhtäpitävät samenessipistefaasidiagrammista saatujen tulosten kanssa.

Ei kiteisten polymeerien ollessa kysymyksessä uskotaan, että voidaan käyttää lasimuutoslämpötilan lämpötila-konsentraatio-diagrammia kuviossa 1 esitetyn faasidiagrammin sijasta. Kuviossa 60

on lasimuutoslämpötilan lämpötila-konsentraatiokäyrä eri konsentraatio-  
tasasoilla alhaisen molekyylipainon omaavalle polystyreenille,  
jota tuottaa Pennsylvania Industrial Chemical Corporation nimellä  
Piccolastic D-125, ja 1-dodekanolille.

Kuviosta 60 nähdään että lasimuutoslämpötila on olennaisesti  
vakio noin 8 %:sta polymeeria noin 50 %:iin. Senvuoksi on ehdotettu,  
että lasimuutoskäyrän olennaisesti tasaisen alueen konsentraatio  
olisi sopiva keksinnön mukaisen menetelmän suoritukseen analogi-  
sesti edellä käsiteltyjen kiteytymiskäyrien tasaisen alueen kanssa.  
Näyttää siten olevan mahdollista, että vaihtoehtona ei-kiteisten  
polymeerisysteemien faasidiagrammin määrittämiselle voidaan määrätä  
lasimuutoskäyrä ja toimia tämän käyrän olennaisesti tasaisella  
alueella.

Kaikissa edellä esitetyissä kuvioissa kiteytymislämpötilat  
määritettiin DSC-2 differentiaaliosituskalorimetrillä, valmistaja  
Perkin-Elmer, tai vastaavalla laitteistolla. Jäähdytysnopeuden mui-  
ta vaikutuksia keksinnön soveltamisessa käsitellään seuraavassa.

Kun on valittu haluttu synteettinen kestopuovipolymeeri,  
yhteensopiva neste ja oletettavasti sopiva konsentraatioalue, on  
valittava polymeerin ja nesteen kyseisessä tapauksessa käytettävä  
konsentraatio. Sen lisäksi, että otetaan huomioon teoreettisesti  
mahdollinen konsentraatioalue, on systeemin suhteita määrättäessä  
otettava huomioon muut funktionaaliset seikat. Siten maksimi-neste-  
määrää käytettäessä on otettava huomioon saadut lujuusominaisuudet.  
Lähemmin sanoen käytetyn nestemäärän tulisi olla sellainen, että  
saadulla mikrohuokoisella rakenteella on riittävä "käsittelylujuus",  
jotta mikrohuokoinen solurakenne pysyy koossa. Toisaalta käytetyn  
laitteiston viskositeettirajoitus vaikuttaa hartsin maksimimäärän  
valintaan. Lisäksi käytetty polymeerimäärä ei saisi olla niin suuri,  
että tuloksena on solujen tai muiden mikrohuokoisten alueiden sul-  
keutuminen.

Nesteen suhteellinen määrä on myös jossain määrin riippuvainen  
halutusta mikrohuokoisten tehokkaasta koosta, esim. lopullisen käy-  
tön solu- ja huokoskovaatimuksista. Keskimääräisellä solu- ja  
huokoskoolla on taipumus jonkin verran kasvaa nestemäärän lisään-  
tyessä.

Joka tapauksessa nesteen käyttöön ja sen sopivaan konsentraa-  
tioon liittyvät ongelmat tietyn polymeerin yhteydessä voidaan hel-  
posti kokeellisesti ratkaista käyttämällä nestettä kuvatulla tavalla.

Aikaisemmin esitettyjä parametrejä tulisi tietenkin noudattaa. On lisäksi huomattava, että voidaan käyttää kahden tai useamman nesteen seosta, jolloin seoksen käyttöominaisuudet voidaan määrätä edellä kuvatulla tavalla. Vaikka voidaankin käyttää tiettyä seosta, saattaa yksi tai useampi nesteistä yksin käytettynä olla sopimaton.

On huomattava, että käytetty nestemäärä usein määräytyy tuotteen lopullisen käyttötarkoituksen mukaan. Valaisevina esimerkkeinä korkeantiheyden polyetyleenin ja N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinin käytöstä mainittakoon, että hyödyllisten mikrohuukoisten tuotteiden valmistukseen käytetään noin 30 - noin 90 paino-%, edullisesti 30-70 paino-% amiinia. Alhaisen tiheydenpolyetyleenin kanssa saman amiinin määrä voi sopivasti vaihdella rajoissa noin 20-90 %, edullisesti 20-80 %. Sensijaan kun nesteenä käytetään difenyylieetteriä käyttökelpoinen alhaisentiheyden polyetyleenisysteemi sisältää korkeintaan 80 % nestettä, edullisesti korkeintaan 60%. Kun 1-heksadekeeniä käytetään alhaisentiheyden polyetyleenin kanssa, voidaan sitä helposti käyttää noin 90 % tai yli. Kun polypropyleenia käytetään edellä mainitun taliamiinin kanssa, niin amiinia voidaan sopivasti käyttää noin 10-90 % maksimimäärän ollessa edullisesti korkeintaan 85 %. Polystyreeniä ja 1-dodekanolia käytettäessä alkoholikonsentraatio voi vaihdella alueella noin 20 - noin 90 %, edullisesti noin 30 - noin 70 %. Käytettäessä styreeni-butadieeni-kopolymeereja amiinikonsentraatio voi vaihdella alueella noin 20 - noin 90 %. Kun käytetään dekanolia ja styreeni-butadieeni-kopolymeeria (so. -SBR) nestemäärä voi sopivasti vaihdella alueella noin 40 - noin 90 %; difenyylimiinia käytettäessä nestemäärä on sopivimmin alueella noin 50 - noin 80 %. Kun mikrohuukoisia polymeereja muodostetaan amiinista ja etyleeniakryylihappokopolymeerista, niin nestemäärä voi vaihdella alueella noin 30 - noin 70 %, difenyylieetteriä käytettäessä nestemäärä voi olla alueella noin 10 - noin 90 %, samoin dibutyyliftalaattia käytettäessä liuottimena.

Liuoksen muodostamisen jälkeen se voidaan sitten saattaa mihin tahansa haluttuun muotoon tai konfiguraatioon. Käytetystä systeemistä riippuen valmistettavan esineen paksuus voi yleensä vaihdella ohuesta kalvosta, jonka paksuus on noin 0,025 mm tai vähemmän, aina suhteellisen paksuun kappaleeseen asti, jonka paksuus on noin 64 mm tai yli. Mikrohuukoisen materiaalin sopivuudesta kappaleiden valmistamiseen seuraa että siitä on mahdollista valmistaa



mitä tahansa mutkikkaita muotoja, esim. tavallisella suulake- tai ruiskupuristuksella tai muilla sentapaisilla menetelmillä. Käytännössä määrättäessä tietystä systeemistä valmistettavien esineiden paksuus on otettava huomioon viskositeetin kasvunopeus systeemin jäähtyessä. Yleensä mitä korkeampi viskositeetti on, sitä paksumpi rakenne voidaan valmistaa. Rakenne voi siten olla paksuudeltaan mikä tahansa, kunhan vain faasien erottumista suuressa mittakaavassa ei tapahdu, so. ei synny kahta silmämääräisesti erotettavaa kerrosta.

On huomattava, että jos neste-neste-faasien erottumisen anne-taan tapahtua termodynaamisissa tasapaino-olosuhteissa, tuloksena on täydellinen erottuminen kahdeksi erilliseksi kerrokseksi. Toinen kerros sisältää sulaa polymeeria, johon on liuenneena liukeneva määrä nestettä, ja toinen kerros on nestekerros, johon on liuenneena liukeneva määrä polymeeria. Tätä tilannetta esittää kuvioissa 1 ja 1A faasidiagrammin binodiaalikäyrä. On selvää, että valmistetta-van esineen kokoa rajoittavana tekijänä ovat koostumuksen lämmönsiir-to-ominaisuudet, sillä jos esine on riittävän paksu ja lämmönsiirto riittävän huono, niin jäähtymisnopeus esineen keskuksessa saattaa olla siksi hidas, että saavutetaan termodynaaminen tasapaino, jos-ta on seurauksena edellä kuvattu selvä faasien erottuminen eri ker-roksiksi.

Suurempia paksuuksia voidaan myös saavuttaa lisäämällä pieniä määriä tiksotrooppista ainetta. Esim. lisäämällä kaupallisesti saa-tavaa kolloidista piihappoa ennen jäähtymistä saadaan esineen pak-suus olennaisesti suurenemaan ilman, että vaikutetaan haitallisesti mikrohuokoisen rakenteen ominaisuuksiin. Kulloinkin käytettävät määrät voidaan helposti määrittää.

Kuten yllä olevasta ilmenee, riippumatta käytetystä valmis-tusmenetelmästä (esim. valaminen kalvoksi tms.) liuos on jäähdytet-tävä tilaan, joka käyttäytyy ja on ulkonäöltään kuin kiinteä aine. Saadulla materiaalilla tulisi olla riittävä eheys, jotta se ei käsiteltäessä painuisi kokoon. Jotta varmistuttaisiin siitä, että saadulla systeemillä on haluttu rakenne, voidaan eräänä lisäkokeena käyttää nesteen liuotinta, joka ei liuota polymeeria. Jos materiaali hajoaa, ei systeemi täytä asetettuja vaatimuksia.

Liuoksen jäähtymisnopeutta voidaan vaihdella laajoissa ra-joissa. Yleensä ei tavallisissa tapauksissa tarvitse käyttää ulkois-ta jäähdytystä. Tavallisesti saadaan hyviä tuloksia esim. kalvon

valmistuksessa yksinkertaisesti valamalla kuuma nestesysteemi metallipinnalle, joka on kuumennettu sellaiseen lämpötilaan, että kalvo voidaan siitä vetää, tai vaihtoehtoisesti valmistettaessa kappaleita valamalla huoneen lämpötilassa olevalle alustalle.

Kuten edellä esitettiin jäähtymisnopeuden tulee olla riittävä, jotta neste-neste-faasien erottuminen ei tapahdu termodynaamisissa tasapaino-olosuhteissa. Lisäksi jäähdytysnopeudella saattaa olla huomattava vaikutus saatuun mikrohuokoiseen rakenteeseen. Useilla polymeeri/nestesysteemeillä jäähdytysnopeuden ollessa riittävän hidas, mutta kuitenkin tyydyttävä edellämainittujen kriteerien kannalta, niin neste-neste-faasien erottuminen tapahtuu olennaisesti yhtäaikaaisesti ja muodostuu suuri joukko olennaisesti samankokoisia nestepisaroita. Jos jäähdytysnopeus on sellainen, että muodostuu suuri määrä nestepisaroita, niin kaikkien muiden olosuhteiden ollessa sellaiset kuin edellä esitettiin on tulokseksi mikrohuokoinen polymeeri, jolla on edellä määriteltä solumainen mikrorakenne.

Yleensä uskotaan, että esillä olevan keksinnön mikrohuokoitteiden polymeerien ainutlaatuinen rakenne saadaan jäähyttämällä nestesysteemi binodiaalikäyrän alapuolelle (ks. kuvio 1), niin että neste-neste faasien erottuminen alkaa. Tässä vaiheessa alkaa muodostua pääasiassa puhtaasta liuottimesta koostuvia ytimiä. Kun jäähdyttämisenopeus on sellainen, että tuloksena on solumainen mikrorakenne, uskotaan myös, että jokaisen tällaisen ytimen jatkaessa kasvuaan sen ympärille muodostuu runsaasti polymeeria sisältävä alue, jonka paksuus kasvaa sitä myöten kun siitä poistuu nestettä. Tämä polymeeririkas alue muistuttaa kalvoa, joka ympäröi kasvavaa liuotinpisaraa. Polymeeririkkaan alueen edelleen paksuuntuessa lisääliuottimen diffuusio kalvon lävitse vähenee ja nestepisaran kasvu vastaavasti hidastuu ja lopuksi täysin pysähtyy, jolloin nestepisara on saavuttanut maksimikokonsa. Tässä vaiheessa on uusien ytimien synty oletettavampaa kuin suuren liuotinpisaran jatkuva kasvu. Kuitenkin tämänlaatuisten kasvun aikaansaamiseksi tarvitaan ytimien muodostumista spinaalisen hajoamisen kautta ennemmin kuin binodiaalisen hajoamisen kautta.

Jäähdyttäminen suoritetaan sen vuoksi siten, että jatkuvassa polymeerifaasissa muodostuu olennaisesti samanaikaisesti suuri määrä olennaisesti samankokoisia nestepisaroita. Jollei tämänkaltaista hajoamista tapahdu, ei saada tulokseksi solurakennetta. Sopiva hajoamistapa saadaan aikaan yleensä olosuhteissa, jotka takaavat sen,

ettei systeemi saavuta termodynaamista tasapainoa kuin korkeintaan silloin, kun ytimien muodostus tai pisaroiden kasvu on alkanut. Menetelmäteknisesti tämä voidaan saada aikaan yksinkertaisesti antamalla systeemin jäähtyä ilman, että sitä sekoitetaan tai siihen kohdistetaan leikkausvoimia. Aikaparametrillä saattaa olla myös merkitystä muodostettaessa suhteellisen paksuja kappaleita, jolloin nopea jäähtyminen on tässä tapauksessa toivottu.

Sillä alueella, jolla jäähtymisen tuloksena syntyy suuri määrä nestepisaroita, voidaan yleisesti osoittaa, että jäähtymisnopeus voi vaikuttaa saatujen solujen kokoon, jolloin jäähtymisnopeuksien kasvaessa saadaan pienempiä soluja. Tämän suhteen on havaittu, että jäähtymisnopeuden kasvaessa yli noin  $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . mikrohukoisen polypropyleenin solujen koko pienenee puoleen. Siten ulkoista jäähdyttämistä saatetaan haluttaessa käyttää lopullisen solu- ja huokoskoon säätämiseksi, mitä jäljempänä käsitellään lähemmin.

Tapa, jolla solurakenteen soluja yhdistävät tiehyeet eli huokokset muodostuvat, ei ole täysin selvitetty. Haluamatta sitoutua mihinkään tiettyyn teoriaan voidaan tämä ilmiö kuitenkin selittää erilaisten mahdollisten mekanismien avulla, joista jokainen pystyy selittämään asian. Huokosten muodostuminen voi siten johtua polymeerifaasin lämpökutistumisesta jäähtymisen yhteydessä, jolloin nestemäiset liuotinpisarat, joilla on pienempi lämpölaajenemiskerroin kuin polymeerilla käyttäytyvät kokoonpuristumattomina. Voidaan myös ajatella, kuten edellä jo esitettiin, että liuotinpisaroiden saavutettua maksimikokonsa polymeeririkas faasi sisältää vielä jonkin verran liuotinta ja päinvastoin. Systeemien jatkaessa jäähtymistään voi siten tapahtua uusi faasien erottuminen. Polymeeririkkaan kalvon sisältämä jäljelle jäänyt liuotin voi silloin diffundoitua liuotinpisaraan, jolloin polymeeririkkaan kalvon tilavuus alenee ja liuotinpisaran tilavuus kasvaa. Tämän johdosta polymeerikalvo voi heikentyä, ja liuottimen eli nestefaasin tilavuuden kasvu voi aiheuttaa sisäistä painetta, joka pystyy purkautumaan polymeerikalvon lävitse ja saa aikaan yhteyden viereisiin liuotinpisaroihin. Tätä jälkimmäistä mekanismia muistuttavassa mekanismissa käytettäessä kiteytyvää polymeeria polymeeri voi muuttua kiinteämmäksi loppuosan nestettä kulkeuduttua polymeerikalvon lävitse

pois, kuten kiteytyessä tapahtuu. Tällaisessa tapauksessa polymeerikalvo todennäköisesti kutistuu, ja siihen muodostuu virheitä tai aukkoja, jotka ilmeisesti sijaitsevat erityisen heikoilla alueilla. Odotetusti heikoimmat alueet ovat viereisten nestepisaroiden välissä, ja tällaisessa tilanteessa aukot muodostuivat siten viereisten pisaroiden väliin ja tuloksena on pisaroiden välinen tiehyt. Jos tapauksessa, kun prosessi suoritetaan kuten tässä on kuvattu saadaan tuloseksi, olipa mekanismi mikä tahansa, välillä olevia huokosia eli tiehyitä.

Eräs selitys huokosten muodostumismekanismin perustuu "Marangoni-vaikutukseen", jota on käsitellyt C. Marangoni, *Nuovo Cimento* (2) 5-6, 239 (187; /3/, 3, 97, 193 (1978) ja C. Marangoni, *Ann. Phys. Loz.* (1871), 143, 337. Marangoni-vaikutusta on käytetty selitettäessä ilmiötä, joka esiintyy alkoholijuoman itsestään noustessa juomalasin reunoja ylös, varsinkin mekanismeja, joka esiintyy tiivistyneiden pisaroiden virratessa takaisin nesteen pääosaan. Nestepisara tunkeutuu ensin nesteen pääosaan, minkä jälkeen osa nesteestä palaa nopeasti takaisin pisaraan. On oletettu, että samanlainen fysikaalinen ilmiö tapahtuu nestepisaroissa, jotka ovat muodostuneet neste-neste faasierottumisen seurauksena. Siten yksi pisara saattaa kohdata toisen ja sen neste saattaa tunkeutua toiseen, minkä jälkeen tapahtuu nopea molempien pisaroiden erkaneminen, jolloin ehkä osa pisaroita yhdistävästä nesteestä jää jäljelle ja muodostaa perustan solumaisen rakenteen soluja yhdistäville huokosille. Maragonivaikutusta on myöhemmin kuvanneet Charles & Mason, *J. Colloid. Sc.*, 15, 236-267 (1960).

Jos homegeenisen liuoksen jäähtyminen tapahtuu riittävän suurella nopeudella, neste-neste faasien erottuminen voi tapahtua termodynaamisissa ei-tasapaino-olosuhteissa, mutta polymeerin ollenainen jähmettyminen saattaa tapahtua niin nopeasti, että tapahtuu tuskin lainkaan ytimien muodostusta ja niiden kasvua senjälkeen. Tällaisessa tapauksessa ei muodostu suurta määrää nestepisaroita eikä saadulla mikrohuokoisella polymeerilla ole selvää solurakennetta.

Joissakin olosuhteissa on mahdollista saada erilaisia mikrohuokoisia rakenteita käyttämällä poikkeuksellisen suuria jäähdytysnopeuksia. Esimerkiksi jäähdytettäessä liuos, jossa on 75 osaa

N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia ja 25 osaa polypropyleenia nopeuksilla, jotka vaihtelevat noin  $5^{\circ}\text{C}$ :sta noin  $1350^{\circ}\text{C}$ :seen/min saadaan solumainen mikrorakenne. Erilaisten jäähtymisnopeuksien pääasiallisena vaikutuksena koostumukseen esitetyllä alueella on absoluuttisen solukoon muutos. Kun jäähtymisnopeudet ovat noin  $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , mikrorakenteet saavat esim. hienon pitsimäisen, ei-solumaisen rakenteen. Kun liuosta, jossa on 60 osaa N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiinia ja 40 osaa polypropyleenia, käsitellään samalla tavalla, on käytettävä jäähdyttämisnopeuksia yli  $2000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ennenkuin saadaan pitsimäinen, ei-solumainen rakenne.

Jäähdytysnopeuden vaikutuksen tutkimiseksi solumaisen rakenteen solukokoon ja sen seikan tutkimiseksi, mikä jäähdytysnopeus tarvitaan, jotta solumaisen rakenteen tuottamisen sijasta tuotettaisiin rakenne, jossa ei ole selviä soluja, valmistettiin homogeenisiä liuoksia, joissa oli eri pitoisuuksia polypropyleenia ja N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia. Tämän tutkimuksen suorituksessa käytettiin aikaisemmin mainittua DSC-2 laitetta yhdessä standardi röntgenlaitteen kanssa sekä osituselektronimikroskooppia. Kun DSC-2 soveltuu korkeintaan noin  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$  jäähtymisnopeuden mittaamiseen, käytettiin myös lämpögradienttisauvaa. Lämpögradienttisauva oli messinkisauva, jossa metrin pituudella, jolle näytteet asetettiin, saattoi olla yli  $2000^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilaero.

Näytteiden lämpötilan määrittämiseen käytettiin infrapunakameraa, jolloin kamera fokusoitiin ensin pannuun, joka oli sijoitettu lähimmäksi sitä sauvan 10:stä kohdasta, jonka lämpötila mitattuna lämpöparilla oli  $110^{\circ}\text{C}$ . Kameran emissio säädettiin sitten siten, että kameran lukema vastasi lämpöparin lukemaa.

Kullakin ajolla kamera fokusoitiin kohtaan, jossa pannu, joka sisälsi näyteliuoksen tultaisiin jäähdyttämään. Pannu näytteineen asetettiin sitten kahdeksi minuutiksi lämpögradienttisauvalle. Kun pannu poistettiin sauvalta ja vietiin kameran kenttään, ajanotto aloitettiin. Heti kun kamera osoitti, että pannun lämpötila oli  $110^{\circ}\text{C}$ , ajanottokello pysäytettiin ja aika merkittiin muistiin. Siten määritetyt jäähtymisnopeudet perustuivat aikaan, jonka näyte tarvitsi jäähtyäkseen noin  $100^{\circ}\text{C}$ .

Havaittiin, ettei jäähtymisnopeutta rajoittavana tekijänä ollut jäähdytettävä materiaalmäärä, sillä vaikka raskaammat näyt-

teet jäähtyivät hitaammin kuin kevyemmät, niin pannun pohjalla lämmön johdon parantamiseksi pannun ja sauvan välillä olevalla silikoniöljyllä oli merkitsevä vaikutus jäähtymisnopeuteen. Siten suurimmat jäähtymisnopeudet saavutettiin panemalla pannu ilman silikoniöljyä jääkuutiolle ja hitaimmat jäähtymisnopeudet saatiin panemalla pannu, jolla oli paksultsi silikoniöljyä, paperipalan päälle.

Valmistettiin 5 näytettä, jotka sisälsivät 0 %:sta 80 %:iin N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia, ja näytteitä käytettiin tutkittaessa jäähtymisnopeuden vaikutusta saatuun rakenteeseen. Noin 5 mg kutakin näytettä kuumennettiin suljetuissa pannuissa DSC-2:lla  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 20 % polypropyleenia sisältävä näyte kuumennettiin pitolämpötilaan  $175^{\circ}\text{C}$ , 40 % polypropyleenia sisältävä pitolämpötilaan  $230^{\circ}\text{C}$ , 60 % sisältävä pitolämpötilaan  $245^{\circ}\text{C}$ , 80 % polypropyleeniä sisältävä pitolämpötilaan  $265^{\circ}\text{C}$  ja 100 %:inen polypropyleeni pitolämpötilaan  $250^{\circ}\text{C}$ .

Kuumennuksen jälkeen pitolämpötilaan jokaista näytettä pidettiin siinä noin 5 minuuttia ennen jäädyttämistä. Kun näytteet oli jäädytetty halutulla jäädyttämisnopeudella, N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiini uutettiin näytteestä metanolilla ja näyte analysoitiin. Kokeiden tulokset nähdään taulukossa I, jossa on esitetty saatujen koostumusten solujen koot  $\mu\text{m}$ :einä. Kaikki solukoot määritettiin mittaamalla vastaavista elektronimikroskooppikuvista.

Taulukko I

Jäähdytysnopeus  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .  $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .  $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Koostumus

|             | $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ | $80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
|-------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 0% amiinia  | ei soluja <sup>(1)</sup>       | ei soluja <sup>(1)</sup>        | ei soluja <sup>(1)</sup>        | ei soluja <sup>(1)</sup>        |
| 20% amiinia | 0,5 <sup>(2)</sup>             | 0,5 <sup>(2)</sup>              | ei soluja <sup>(3)</sup>        | ei soluja <sup>(3)</sup>        |
| 40% amiinia | 2,5 <sup>(4)</sup>             | 2,0 <sup>(4)</sup>              | 2,0 <sup>(4)</sup>              | 0,7 <sup>(5)</sup>              |
| 60% amiinia | 4,0                            | 3,0                             | 2,0                             | 1,5 <sup>(6)</sup>              |
| 80% amiinia | 0,5                            | 4,0                             | 3,0                             | 3,0 <sup>(6)</sup>              |

(1) joitakin epä säännöllisiä koloja havaittavissa

(2) suurimman solun likimääräinen koko

(3) huokoisuus todennäköisesti liian pieni mitattavaksi

(4) läsnä joitakin 1/10 suurempien solujen koosta olevia pieniä soluja

(5) muut solut liian pieniä mitattaviksi

(6) jonkin verran ei-solumaista rakennetta

Suoritettiin lisäksi jäähtymisnopeus tutkimus lämpögradient-tisauvalia käyttäen 20 % polypropyleenia ja 80 % N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia sisältäviä näytteitä. 5 tällaista näytettä jäähdytettiin erilaisilla nopeuksilla sulalämpötilasta 210°C. Tulokset nähdään taulukossa II, jossa on esitetty solujen koot  $\mu\text{m}$ :inä. Tulosten saamiseen käytettiin samaa menetelmää kuin taulukon I ko-keissa.

#### Taulukko II

| Jäähdytysnopeus | 200°C | 870°C/min. | 1350°C/min. | 1700°C/min.   |
|-----------------|-------|------------|-------------|---------------|
| Koostumus       |       |            |             |               |
| 80% amiinia     | 0,5-3 | 0,5-1,5    | 1,5-2,5     | ei-solumainen |

Taulukoista I ja II ilmenee, että yleensä korotettaessa jäähtymisnopeutta saadun koostumuksen solujen koko pienenee. Lisäksi polymeeri/nestesysteemille, jossa oli 20 % polypropyleenia ja 80 % N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia, saatiin tulokseksi, että jäähtymisnopeuden ollessa välillä noin 1350 - 1700°C/min saadun polymeerin luonteen muuttuminen olennaisesti solumaisesta ei-solumaiseen täydentyä. Tällainen muuttuminen saadussa rakenteessa vastaa sitä seikkaa, jota aikaisemmin jo käsiteltiin, että polymeeri muuttuu olennaisesti kiinteäksi neste-neste faasierottumisen alettua, mutta ennen kuin on muodostunut suuri määrä nestepisaroita.

Lisäksi valmistettiin 5 näytettä, jotka sisälsivät 40 % polypropyleenia ja 60 % N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiinia, ja näytteet jäähdytettiin sulalämpötilasta aikaisemmin kuvatuilla menetelmillä nopeuksilla 690°C:sta/min aina yli 7000°C/min asti. Saatiin tulokseksi, että tällaisella polypropyleenin ja amiinin suhteella muuttuminen solumaisesta ei-solumaiseksi tapahtuu jäähtymisnopeudella noin 2000°C/min.

Lopuksi sellaisten rakenteiden kiteisyyden tutkimiseksi, jotka oli valmistettu jäähtymisnopeusalueilla 20°C - 6500°C/min, valmistettiin 3 näytettä, jotka sisälsivät 20 % polypropyleenia ja 80 % N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia, ja jäähdytettiin nopeuksilla 20°C, 1900°C ja 6500°C/min. DSC-2:n mittauksista saatiin tulokseksi, että näiden näytteiden kiteisyys oli olennaisesti samanlainen. Siten näyttää siltä, ettei jäähtymisnopeudella ole merkitsevää vaikutusta saatujen rakenteiden kiteisyysasteeseen.

Ilmeni kuitenkin, että jäähtymisnopeutta merkittävästi nostettaessa saadut kiteet olivat odotetusti epätäydellisempiä.

Kun polymeerin ja nesteen homogeeninen liuos on muodostettu ja jäähdytetty sopivalla tavalla sellaisen materiaalin tuottamiseksi, jolla on sopiva käsittelylujuus, mikrohuokoinen tuote voidaan tämän jälkeen muodostaa poistamalla neste esimerkiksi uuttamalla sopivalla nesteen liuottimella, joka ilmeisesti ei saa olla systeemin polymeerin liuotin. Nesteen suhteellinen sekoittuvuus eli liukoisuus käytettyyn liuottimeen määrää osaksi uuttamistehokkuuden eli siihen kuluvan ajan. Uuttamistoimenpide voidaan siihen käytetyn ajan lyhentämiseksi haluttaessa suorittaa myös korotetussa lämpötilassa polymeerin pehmenemispisteen alapuolella. Esimerkkeinä sopivista liuottimista ovat isopropanoli, metyylietyyliketoni, tetrahydrofuraani, etanoli ja heptaani.

Tarvittava aika vaihtelee riippuen käytetystä nesteestä, lämpötilasta ja tarvittavasta uuttoasteesta. Joissakin tapauksissa ei ole tarpeellista uuttaa systeemissä käytettyä nestettä 100 %:isesti, vaan pienehköjä nestemääriä voidaan jättää uuttamatta, jolloin näiden määrien suuruus riippuu tarkoituksesta lopullisesta käytöstä. Aika voi siten vaihdella joistakin minuuteista jona yli 24 tuntiin monista tekijöistä, kuten näytteen paksuudesta, riippuen.

Nesteen poisto voidaan suorittaa myös muilla tunnetuilla menetelmillä. Esimerkkejä muista käyttökelpoisista poistamismenetelmistä ovat haihduttaminen, sublimointi ja korvaaminen.

Tulisi lisäksi huomata, että käytettäessä tavanomaista nesteuuttotekniikkaa esillä olevan keksinnön mukaisista solumaisista mikrohuukoista rakenteista saattaa poistua rakenteessa olevaa nestettä tavalla, joka lähenee nollajärjestystä, so. poistumisnopeus saattaa alkuvaiheen jälkeen, jolloin poistumisnopeus on ollut korkea, pysyä olennaisesti vakiona. Toisin sanoen poistumisnopeus saattaa olla riippumaton poistetun nesteen määrästä; siten esim. nesteen poistumisnopeus silloin kun  $3/4$  nesteestä on poistettu rakenteesta on suunnilleen sama kuin silloin kun rakenteessa on jäljellä vielä puolet nesteestä. Esimerkkinä tällaisesta systeemistä, jossa poistumisnopeus on olennaisesti vakio, on N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-tali-amiinin poistaminen polypropyleenista uuttamalla isopropanolilla. Kaikissa tapauksissa on todennäköistä, että uuttami-



nessa on alkuyaihe ennenkuin poistumisnopeus on mitattavissa. Kun nesteen poisto suoritetaan haihduttamalla, niin poistumisnopeus on tavallisesti ensimmäisen järjestyksen tapahtuma.

Kun polymeeri/nesteliuos on jäädytetty siten, että muodostunut suuri määrä nestepisaroita, ja neste on poistettu polymeerista, niin saatu mikrohuokoinen tuote muodostaa suhteellisen homogeenisen solumaisen rakenteen, jossa on mikromittakaavassa joukko olennaisesti pallomaisia, suljettuja mikrosoluja jakautuneina olennaisesti tasaisesti koko rakenteeseen. Viereiset solut ovat yhteydessä toistensa kanssa pienempien huokosten eli tiehyiden välityksellä. Tämä perusrakenne voidaan nähdä mikrovalokuvissa kuvioissa 4 ja 5. On huomattava, että yksittäiset solut ovat tosiasiaassa suljettuja, vaikka ne mikrovalokuvissa näyttävät avoimilta johtuen mikrovalokuvia varten tarvittavien näytteiden valmistuksessa tapahtuneesta rikkoutumisesta. Makromittakaavassa ainakin kiteisten polymeerien rakenteessa näyttää olevan samankaltaisia tasoja kuin kidekasvun reunoja myöten esiintyvät murtumatasot (katso kuvio 2) ja rakenne on ulkomuodoltaan korallimainen, kuten kuviosta 3 nähdään. Solumaista mikrorakennetta voidaan lisäksi pitää analogisena zeoliitti-savirakenteiden kanssa, joissa on selviä "kammio"- ja "porttaali"-alueita. Solut vastaavat zeoliittirakenteiden laajempia kammioita huokosten vastatessa porttaali-alueita.

Yleensä solurakenteen solujen keskimääräinen läpimitta vaihtelee noin 0,5  $\mu$ m:stä noin 100  $\mu$ m:iin, jolloin tyypillisin läpimitta on noin 0,5 - noin 50  $\mu$ m, kun taas huokosten eli soluja yhdistävien tiehyiden keskimääräinen läpimitta on tyypillisesti suuruusluokkaa pienempi. Siten esillä olevan keksinnön mikrohuokaisen rakenteen solun läpimitan ollessa esimerkiksi noin 1  $\mu$ m huokosen eli yhdistävän tiehyeen läpimitta on noin 0,1  $\mu$ m. Kuten aikaisemmin on korostettu, solun läpimitta ja myös huokosen eli yhdistävän tiehyeen läpimitta on riippuvainen kulloinkin kyseessä olevasta polymeeri-nestesysteemistä, jäädytysnopeudesta ja polymeerin ja nesteen suhteellisista määristä. Solujen ja huokosten suhde saattaa kuitenkin vaihdella laajoissa rajoissa, esim. noin 2:1 - noin 200:1, tyypillisesti noin 5:1 - noin 40:1.

Kuten useista kuvioista voidaan nähdä, joillakin esimerkkeinä olevista solumaisista mikrohuukoista polymeerituotteista ei voida

katsoa olevan edellä kuvattua ainutlaatuista mikrosolurakennetta. On kuitenkin otettava huomioon, että tämä rakenne joissakin tapauksissa saattaa olla sellaisten lisämodifikaatioiden peittävä, jotka johtuvat kulloinkin käytetystä nesteestä tai polymeeristä tai niiden suhteellisista määristä. Tämä peittyminen saattaa olla täydellistä tai osittaista ja se saattaa käsittää pieniä polymeerihiuksia kiinnittyneinä solujen seinämiin, jolloin muodostuu karkea lehdistötyyppinen polymeerirakennelma, joka mikrokuvissa helposti peittää täysin perusrakenteen. Niinpä kuvioissa 21 ja 25 voidaan nähdä pienien polymeeripallosten kiinnittyneen rakenteen soluonkaloihin. Tämä lisämuodostus voidaan ymmärtää viitaten edellä kuvattuun ytimen muodostukseen ja kasvuun. Systeemeissä, joissa liuotin- eli nestepitoisuus on erittäin korkea, onkaloiden maksimikoko on tyypillisesti suhteellisen suuri. Tämä merkitsee samalla, että onkalon tai pisaran tarvitsema aika maksimikoon saavuttamiseen on samaten kasvanut. Tänä aikana on mahdollista, että lähistöllä muodostuu lisää ytimiä. Tällöin voi kaksi tai useampia ytimistä joutua kosketuksiin toistensa kanssa ennen maksimikonsa saavuttamista. Tällaisissa tapauksissa saatu solurakenne on vähemmän yhtenäinen ja vähemmän säännöllinen kuin aikaisemmin kuvattu perusrakenne. Lisäksi käytetystä systeemistä riippuen liuotin- eli nestefaasi voi vielä sisältää jonkin verran polymeeria tai päinvastoin. Tällaisissa tapauksissa systeemin jatkaessa jäähtymistään siitä saattaa erottua lisää tätä jäljelle jäänyttä faasia. Kun jäljelle jäänyt polymeeri yksinkertaisesti erottuu liuoksesta, saattaa muodostua polymeeripalloja, kuten kuvioissa 21 ja 25 voidaan nähdä. Toisaalta, jos jäljelle jäänyt polymeeri diffundoituu polymeerikalvoon, seinämät tulevat ulkonäöltään epäselviksi ja säännöttömiksi, ja näin on saatu "lehdistö"-rakenne. "Lehdistö-tyyppinen" rakenne saattaa peittää perusrakenteen vain osittain, kuten kuvioissa 28 ja 29 voidaan nähdä, tai se saattaa peittää rakenteen kokonaan, kuten kuviossa 6.

"Lehdistö-tyyppinen" rakenne esiintyy myös useammin tietyn tyyppin polymeereilla. Niinpä mikrohuukoissa alhaisentiheyden polyetyleenirakenteissa käytettyjen määrättyjen nesteiden kanssa saadaan tyypillisesti tämänlaatuinen rakenne. Tämä voidaan nähdä kuviossa 14. Lisäksi nestemäärien ollessa erittäin korkeita tämä

rakenne saadaan esimerkiksi polypropyleenilla, jolla muuten saadaan perusrakenne. Tämä voidaan helposti havaita vertaamalla kuvion 6 mikrohuokoisen tuotteen "lehdistötyyppistä" rakennetta kuvion 8 perusrakenteeseen, jossa viimeksimainitussa polymeeripitoisuus on 40 paino-% polypropyleenia kun se edellisessä on 10 %.

Useimpiin käyttötarkoituksiin on edullinen sellainen systeemi, jossa muodostuu perussolurakenne. Tämän rakenteen suhteellinen homogeenisuus ja säännöllisyys takaa ennaltaodotettavia tuloksia, joita esim. tarvitaan suodatuskäytössä. Lehdistötyyppinen rakenne saattaa kuitenkin olla halutumpi tapauksissa, joissa on edullisesti suhteellisen suuri pinnan ala, kuten ioninvaihto- tai erilaisissa adsorptioprosesseissa.

Voidaan myös huomata, että joissakin rakenteissa on pieniä reikiä eli aukkoja solujen seinämissä. Tämän ilmiön voi myös ymmärtää mainitun ytimenmuodostus- ja kasvuteorian avulla. Siten systeemin osassa, jossa jotkut avaruudellisesti viereiset nestepisarat ovat jo saavuttaneet maksimikokonsa, jokainen pisara on suljettuna polymeeririkkaaseen kalvoon. Kuitenkin joissakin tapauksissa jonkin verran liuotinta saattaa jäädä sulkeutuneiden pisaroiden väliin voimatta kulkeutua suurempiin pisaroihin johtuen kalvojen läpikäytymättömyydestä. Siten näissä tapauksissa saattaa muodostua ydin, joka kasvaa ja muodostaa pienen onkalon suuremman pisaran viereen. Nesteen uuttamisen jälkeen nämä pienemmät pisarat esiintyvät pieninä reikinä tai aukkoina. Tämä voidaan havaita kuvioiden 11-12 ja 20 mikrohuokoisissa rakenteissa.

Eräänä toisena mielenkiintoisena ominaisuutena esillä olevan keksinnön solurakenteilla on niiden pinnan pinta-ala.

Teoreettinen pinnan ala solumaisella mikrohuokoisella rakenteella, jossa on toistensa kanssa yhteydessä olevia, noin 5  $\mu\text{m}$  läpimittaisia pallomaisia onttoja kohtia, on noin 2-4  $\text{m}^2/\text{g}$ . On havaittu, ettei keksinnön mukaisella menetelmällä tuotettujen mikrohuokoisten polymeerien pinnan alan tarvitse rajoittua teoreettisiin rajoihin. Pinnan alan määrityksissä, jotka suoritettiin B.E.T.-menetelmällä, jonka S. Brunauer, P.H. Emmett, ja C. Teller, E. ovat kuvanneet, "The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319 (1938), voitiin osoittaa, että pinnan alat usein ylittivät huomattavasti teoreettisen mallin, jossa ei ole tyhjättilaa. Taulukossa III on esitetty polypropyleenista

ja N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinista valmistettujen mikrohuokoisten polymeerien ominaispinta-alat eri tyhjättila-%:eilla.

Taulukko III

| Tyhjättila-% | Ominaispinta-ala       |
|--------------|------------------------|
| 89,7         | 96,2 m <sup>2</sup> /g |
| 72,7         | 95,5                   |
| 60,1         | 98,0                   |
| 50,5         | 99,8                   |
| 28,9         | 88,5                   |

Pinnan ala voidaan pienentää varovaisesti kuumentamalla mikrohuokoista polymeeriä siten, ettei vaikuteta sen perusrakenteeseen. Mikrohuokoinen polypropyleeni, joka oli valmistettu 75 %:n tyhjättilan omaavaksi käyttäen nestekomponenttina N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinia uutettiin ja kuivattiin lämpötiloissa, jotka eivät ylittäneet huoneen lämpötilaa, ja kuumennettiin senjälkeen pinnan alan muuttamiseksi. Alkuperäinen pinnan pinta-ala oli 96,9 m<sup>2</sup>/g. 40 minuutin kuumennuksen jälkeen 62°C:ssa pinnan pinta-ala oli pienentynyt arvoon 66 m<sup>2</sup>/g. Kuumentamalla edelleen 60°C:ssa 66 tuntia pinnan ala pieneni arvoon 51,4 m<sup>2</sup>/g. Toista näytettä käsiteltiin 90°C:ssa 52 tuntia, jolloin pinnan ala muuttui arvosta 96,9 arvoon 33,7 m<sup>2</sup>/g. Elektronimikroskoopilla tarkasteltaessa ei mikrohuokoisessa rakenteessa havaittu merkitseviä muutoksia. Nämä tulokset on koottu taulukkoon IV.

Taulukko IV

| Käsittely               | Pinnan ala (m <sup>2</sup> /g) | Muutos %:eina |
|-------------------------|--------------------------------|---------------|
| Ei käsittelyä           | 96,9                           | -             |
| 11 käsittelyä á 40 min. |                                |               |
| 62°C:ssa                | 66,0                           | 32%           |
| yllä oleva + 66 tuntia  |                                |               |
| 60°C:ssa                | 51,4                           | 47%           |
| 52 tuntia 90°C:ssa      | 33,7                           | 65%           |

Lienee täysin selvää, että yksi esillä olevan keksinnön solurakenteiden ainutlaatuisista piirteistä perustuu sekä erillisiin, olennaisesti pallomaisiin suljettuihin mikrosoluihin, jotka ovat tasaisesti jakautuneina koko rakenteessa, että näitä soluja yhdistäviin erillisiin huokosiin, joiden läpimitta on pienempi kuin

mainittujen solujen. Lisäksi näillä soluilla ja niitä yhdistävillä huokosilla ei olennaisesti ole mitään avaruusjärjestystä, ja rakenteet voidaan luokitella isotrooppisiksi. Siten ei ole olemassa mitään etusijalla asetettavaa suuntaa esim. nesteen virtaamiselle rakenteen lävitse. Tässä suhteessa materiaali eroaa selvästi aikaisemmin tunnetuista, joilla ei ole tällaista solurakennetta. Monilla ennen tunnetuilla materiaaleilla on epämääräinen rakenne, josta puuttuu määriteltäväksi sopiva rakenteellinen konfiguraatio. On siten erittäin yllättävää, että voidaan valmistaa mikrohuokoinen rakenne, jolla siksi suuri tasalaatuisuuden aste, että se saattaa olla erityisen haluttu moniin käyttöihin, joissa tarvitaan erittäin tasalaatuisia materiaaleja.

Solurakenne voidaan määritellä solujen keskimääräisen läpimitan ("C") ja huokosten läpimitan ("P") suhteen avulla. Suhde C/P saattaa vaihdella, kuten aikaisemmin esitettiin, välillä noin 2-200, tyypillisesti noin 5 - noin 100 ja vielä tyypillisemmin noin 5 - noin 40. Tällaiset C/P-suhteet erottavat esillä olevan keksinnön solurakenteet kaikista aikaisemmin tunnetuista mikrohuukoista polymeerituotteista. Koska aikaisemmin ei ole tunnettu sellaista synteettistä kestopolymeerirakennetta, jossa on erilliset solut ja huokokset, on aikaisemmin tunnetuilla materiaaleilla katsottava olevan C/P-suhde 1.

Toisena esillä olevan keksinnön solurakenteiden luonnehtimiskeinona on terävyyskerroin "S". S-kerroin määritetään analysoimalla tietyn rakenteen elohopean tunkeutumiskäyrä. Kaikki tässä hakemuksessa esitetyt elohopean tunkeutumistulokset saatiin käyttämällä laitetta Micrometrics Mercury Penetration Porosimeter, Model 910 series. S-arvo määritellään niiden paineiden suhteeksi, joilla elohopea tunkeutuu 85 %:isesti ja 15 %:isesti polymeeriin. Tämä suhde ilmoittaa suoraan näytteen huokosten läpimitan variaation keskellä olevilla 70 %:lla huukosista, sillä huukoksen läpimitta on 1,22 jaettuna paineella (MPa).

S-arvo on siten sen huokosten läpimitan, jossa 15 % elohopeasta on tunkeutunut, suhde siihen huokosten läpimittaan, jossa 85 % elohopeasta on tunkeutunut S-kerrointa määrättäessä elohopean tunkeutumisen alueet 1-15 % ja 85-100 % jätetään huomioimatta. Alue 0-15% jätetään huomioimatta, koska tunkeutuminen tällä alueella saattaa

johtua halkeamista, joita materiaaliin on syntynyt jäädytysleikkauksessa, joka materiaalille suoritettiin ennen elohopean tunkeutumiskoetta. Myös alue 85-100 % jätetään huomioimatta, koska tällä alueella olevat tulokset saattavat johtua ennemminkin näytteen puristumisesta kuin todellisesta elohopean tunkeutumisesta huokosiin.

Esillä olevan keksinnön koostumuksilla on tyypillisen kapea-alainen huokoskokojakautuma, sillä tällaisen rakenteen tavallinen S-arvo on noin 1 - noin 30, tyypillisesti noin 2 - noin 20 ja tyypillisimmin noin 2 - noin 10.

Rakenteen solujen keskimääräinen koko on noin 0,5 - noin 100  $\mu\text{m}$ , tyypillisesti noin 1 - noin 30  $\mu\text{m}$ , ja tyypillisimmin noin 1 - noin 20  $\mu\text{m}$ . Kuten esitettiin, solun koko saattaa vaihdella riippuen siitä mitä hartsia ja mitä sen kanssa yhteensopivaa nestettä käytetään, ja riippuen polymeerin ja nesteen suhteesta ja jäähtymisnopeudesta mikrohuukoista polymeeria valmistettaessa. Samat tekijät vaikuttavat myös saadun rakenteen huokosten keskimääräiseen kokoon, joka vaihtelee tavallisesti välillä noin 0,05 - noin 10  $\mu\text{m}$ , tyypillisesti noin 0,1 - noin 5  $\mu\text{m}$ , tyypillisimmin noin 0,1 - noin 1,0  $\mu\text{m}$ . Kaikkialla tässä hakemuksessa viitattaessa solun ja/tai huokosen kokoon tarkoitetaan solun ja huokosen keskimääräistä läpimittaa  $\mu\text{m}$ :einä, jollei muuta ilmoiteta.

Ilmoitettaessa edellä olevat tekijät, solun koko, huokosen koko ja S esillä olevan keksinnön solumaisille mikrohuukoille polymeereille, ovat keksinnön mukaiset solumaiset mikrohuukoiset polymeerit yksiselitteisesti määriteltäviä. Erityisen käyttökelpoinen tapa määritellä polymeerit on käyttää solun ja huokosen suhteen logaritmia (" $\log C/P$ "), ja terävyysfunktion S ja solun koon suhteen logaritmia (" $\log S/C$ "). Tämän mukaisesti esillä olevan keksinnön solumaisilla mikrohuukoilla polymeereilla on  $\log C/P$  noin 0,2 - noin 2,4 ja  $\log S/C$  noin 1,4 - noin 1,0, tavallisesti, niillä on  $\log C/P$  noin 0,6 - noin 2,2 ja  $\log S/C$  noin 0,6 - noin 0,4.

Esillä olevan keksinnön mukaiselle ei-solumaiselle rakenteelle, joka saadaan kun homogeeninen liuos jäädytetään sellaisella nopeudella, että polymeeri olennaisesti jähmettyy ennenkuin nestepisaroita on muodostunut, on ennen kaikkea tunnusomaista, että materiaalin huokoskokojakautuma on kapea-alainen ja lisäksi rakenne on joka suunnassa tasalaatuinen.

Erityisen tyypillisiä ei-solumaisille mikrohuukoille rakenteille ovat niiden terävyysfunktio  $S$ , jotka edellä määriteltiin. Ei-solumaisen rakenteen  $S$ -arvo on noin 1 - noin 30, edullisesti noin 1 - noin 10 ja edullisimmin noin 6 - noin 9. Kuitenkin materiaalin huokoskoon ollessa noin 0,2 - noin 5  $\mu\text{m}$   $S$ -arvo on noin 5 - noin 10, tyypillisesti noin 5 - noin 10. Tähän asti ei ole tunnettu sellaisia olefiini- ja hapetuspolymeereja, joiden mikrohuokoisuus on ollut tätä suuruusluokkaa, paitsi milloin kyseessä ovat olleet vahvasti orientoituneet ohuet venytystekniikalla valmistetut kalvot. Kuten edellä osoitettiin, esillä olevan keksinnön huukoiset polymeerit ovat olennaisesti isotrooppisia, jolloin missä tahansa suunnassa polymeerin poikkileikkauksella on olennaisesti samat rakennepiirteet.

Esillä olevan keksinnön ei solumaisten rakenteiden huukoskoko on tavallisesti noin 0,05 - 5  $\mu\text{m}$ , tyypillisesti noin 0,1 - noin 5  $\mu\text{m}$  ja tyypillisimmin noin 0,2 - 1,0  $\mu\text{m}$ .

Esillä olevan keksinnön ilmeisen yllättävä piirre on, että sen avulla pystytään muodostamaan olefiinisista ja hapetuspolymeereista isotrooppisia mikrohuukoita rakenteita, joiden huukoskoko on noin 0,2 - noin 5  $\mu\text{m}$  ja terävyysarvo noin 1 - noin 10. Erityisen yllättävää on, ettei tällaisia rakenteita voida valmistaa ainoastaan ohuiksi kalvoiksi vaan myöskin paksummiksi kappaleiksi ja monimutkaisiin muotoihin.

Kun muodostetaan kalvo tai paksumpi kappale valamalla alustalle, kuten metallilevyllä, niin keksinnön mukaisen mikrohuukoisen polymeerirakenteen se pinta, joka on kosketuksissa levyn kanssa, muodostaa pintakerroksen, joka ei ole solumainen. Toinen pinta sen sijaan on tyypillisesti pääasiallisesti avoin. Pintakerroksen paksuus vaihtelee jonkin verran riippuen kyseessä olevasta systeemistä ja käytetyistä prosessiparametreista. Tyypillisesti kuitenkin pintakerroksen paksuus on suunnilleen sama kuin yhden soluseinän paksuus. Käytetyistä olosuhteista riippuen kuori voi olla nesteitä täysin läpäisemätön tai jonkin verran nesteitä läpäiseviä huukosia omaava.

Jos lopulliseen käyttöön halutaan pelkästään solurakenne, niin pintakerros voidaan poistaa useilla eri menetelmillä. Valaisevina esimerkkeinä tällaisista mekaanisista menetelmistä on hiominen,

kuoren puhkaiseminen neuloilla tai murtaminen johtamalla kalvo tai muu kappale eri nopeudella pörivien valssien lävitse. Kuori voidaan myös poistaa mikrotomin avulla, tai se voidaan poistaa kemiallisin keinoin, so. saattamalla se lyhyeksi ajaksi kosketuksiin sopivan polymeerin liuottimen kanssa.

Esimerkiksi, kun polypropyleenin liuosta N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-taliamiinissa jatkuvasti suulakepuristetaan ohueana kalvona päättymättömälle ruostumattomasta teräksestä valmistetulle nauha-kuljettimelle, niin lisäämällä kuljetinnauhalle pieni määrä neste-mäistä liuotinta välittömästi ennen liuoksen lisäämisvyöhykettä saadaan liuos-teräs-kosketuskohtaan syntynyt pinta tehokkaasti poistettua. Sopivia nesteitä ovat esimerkiksi isoparafiinihiilivedyt, dekaani, dekaliini, ksyleeni ja seokset, kuten ksyleeni-isopropanoli ja dekaliini-isopropanoli.

Kuitenkin joihinkin käyttötarkoituksiin kuori ei ole haitallinen, vaan jopa tarpeellinen. Esimerkiksi ultrasuodatuksessa tai muissa membraanikäytöissä käytetään, kuten tiedetään, ohutta, nestettä läpäisemätöntä kalvoa. Näin ollen tällaiseen käyttöön esillä olevan keksinnön rakenteen mikrohuokoinen osa olisi erityisen käyttökelpoinen tukena pintakerrokselle, joka toimii tässä käytössä membraanina. Täysin solumaisia rakenteita voidaan myös valmistaa erilaisin menetelmin. Polymeeri-neste-systeemi voidaan esimerkiksi suulakepuristaa ilmaan tai nesteväliaineeseen, kuten esim. heksaaniin.

Esillä olevan keksinnön mikrohuukoisilla rakenteilla on, kuten edellä esitettiin, solu- ja huokosläpimitat, joiden kokojakautuma on erittäin kapea-alainen, mikä seikka on osoituksena niiden ainutlaatuisesta rakenteesta ja suhteellisesta homogeenisuudesta. Huokosten kapea-alaista kokojakautumaa osoittavat elohopean tunkeutumisluvut, kuten nähdään kuvioista 30-33. Sama yleinen jakautuma saadaan riippumatta siitä, onko rakenne kalvona (kuviot 30-32) tai kappaleen (kuvio 33) muodossa. Esillä olevan keksinnön mikrohuukoisen rakenteen tyypillinen huokoskokojakautuma eroaa selvästi aikaisemmilta menetelmillä, esimerkiksi US patenteissa 3 310 505 ja 3 378 507 esitetyillä menetelmillä saatujen mikrohuukoisten polymeerituotteiden merkittävästi laajemmasta huokoskokojakautumasta, kuten myöhemmin esimerkien yhteydessä yksityiskohtaisemmin selvitetään.



Esillä olevan keksinnön mikrohuukoissa polymeereilla määrää lopullinen käyttötarkoitus tyypillisesti tyhjätilan ja huokoskoon suhteen asetetut vaatimukset. Esisuodatuskäyttöön huokoskoko voi tyypillisesti olla yli  $0,5 \mu\text{m}$ , kun taas ultrasuodatukseen huokoskoon on oltava alle noin  $0,1 \mu\text{m}$ .

Sekalaisissa käytöissä, joissa mikrohuukoinen rakenne toimii funktionaalisesti käytetyn nesteen kantajana, lujuusominaisuudet määräävät tyhjätilan määrän, kun funktionaalisen nesteen vapautumisen on tapahduttava säädetysti. Huokoskoon määrää myös haluttu vapautumisnopeus, sillä pienemmistä huukosista neste vapautuu hitaammin.

Kun mikrohuukoista rakennetta käytetään nestemäisen polymeerilisiä aineen, kuten palamista hidastavan aineen muuttamiseen kiinteäksi, tarvitaan tavallisesti jonkinlainen minimilujuus. Kun minimilujuus on huomioitu, on tyypillisesti toivottua, että polymeeriin voidaan sisällyttää mahdollisimman paljon nestettä, koska polymeeri toimii pelkästään nesteen vastaanottajana eli kantajana.

Edellä olevasta lienee käynyt selville, että keksinnön erään aspektin mukaan voidaan valmistaa mikrohuukoisia tuotteita, jotka sisältävät funktionaalisesti käyttökelpoista nestettä, kuten polymeerilisiä aineita (esim. palamista hidastavaa ainetta), joka käyttäytyy kuin kiinteä aine, ja jota voidaan käsitellä kuin kiinteää ainetta. Tässä tarkoituksessa saatu mikrohuukoinen polymeeri voidaan imeyttää halutulla funktionaalisella nesteellä. Tämä voidaan suorittaa tavanomaisilla absorptiomenetelmillä, ja sitoutunut nestemäärä on olennaisesti sama kuin mikrohuukoisen polymeerin valmistuksessa aluksi käytetty nestemäärä. Voidaan käyttää mitä tahansa orgaanista nestettä, joka ei liuota työskentelylämpötilassa polymeeriä tai muuten syövytä tai hajota sitä. Funktionaalista, hyödyllistä nestettä sisältäviä mikrohuukoisia tuotteita voidaan valmistaa käyttäen perusaineena, johon neste imeytetään joko solumaisen tai ei-solumaisen rakenteen omaavia mikrohuukoisia polymeereja.

Samoin tällaisia mikrohuukoisia tuotteita voidaan valmistaa korvaustekniikalla. Tämän toteutusmuodon mukaan valmistetaan ensin mikrohuukoinen polymeeriväliaine, ja siinä oleva neste korvataan joko funktionaalisella, käyttökelpoisella nesteellä tai väliaikaisesti korvaavalla nesteellä. Kummassakin tapauksessa sensijaan että mikrohuukoisen polymeeriväliainetuotteen valmistuksessa käytetty neste

uutettaisiin, se korvataan käyttäen tavanomaista paine- tai tyhjökorvausta tai infuusiotekniikkaa. Voidaan käyttää mitä tahansa funktionaalista tai väliaikaisesti korvaavaa nestettä, jota voitaisiin käyttää uuttamisnesteinä mikrohuokoisen polymeerin valmistuksessa, ts. neste ei saa olla polymeerin liuotin, ja sen tulee olla jossakin määrin liukoinen tai sekoittuva korvattavaan nesteeseen. On ilmeistä, että korvauksen jälkeen saattaa jäljelle jäädä pieniä määriä korvattua nestettä tai nesteitä. Lopullinen käyttötarkoitus määrää halutun korvausasteen; niinpä joissakin käytöissä voidaan sietää noin 1 - noin 10 paino-%:n määriä. Tarvittaessa voidaan suorittaa useampia korvaustoimenpiteitä ja/tai voidaan käyttää nesteitä, jotka voidaan helposti poistaa haihduttamalla ja siten saada olennaisesti kaikki neste tai nesteet korvattua, so. voidaan päästä tuloksiin, joissa alle noin 0,03 paino-% nestettä on jäänyt jäljelle. Taloudelliselta kannalta on usein edullista käyttää korvaavaa nestettä, jonka kiehumapiste riittävästi eroaa korvattavan nesteen kiehumapisteen, jotta se saadaan talteen ja voidaan käyttää uudelleen. Tästä syystä saattaa olla edullista käyttää väliaikaisesti korvaavaa nestettä.

Edellä olevista hyödyllisistä polymeeri-neste-systeemeistä saattaa myös ilmetä vielä eräs menetelmä, jolla voidaan valmistaa polymeeri-funktionaalinen neste-materiaalia. Tässä menetelmässä käytetään mikrohuokoista polymeeri-välituotetta ilman jatkokäsittelyä, sillä useiden funktionaalisesti käyttökelpoisten nesteiden on havaittu sopivan käytettäväksi tiettyjen polymeerien kanssa yhteensopivina nesteinä kiinteän mikrohuokoisen polymeerivälituotteen valmistukseen. Siten sellaiset välituotteet, jotka käyttäytyvät kiinteiden aineiden tavoin, voidaan valmistaa suoraan käyttökelpoisten nesteiden kanssa, joita ovat esim. voiteluaineet, pintaaktiiviset aineet, liukastusaineet, kointorjunta-aineet, pestisidit, pehmittimet, lääkkeet, polttoaineiden lisäaineet, kiilloitusaineet, stabilisaattorit, hyönteisten ja eläinten torjunta-aineet, hajusteet, syttymistä hidastavat aineet, antioksidantit, hajunpeittoaineet, huurtumista estävät aineet, hajuvedet jne. Esimerkiksi alhaisen tiheyden omaavan polyetyleenin kanssa voidaan valmistaa hyödyllisiä välituotteita, jotka sisältävät voiteluainetta tai pehmittintä, käyttämällä joko alifaattista tai aromaattista, vähintään 8

hiiliatomia sisältävää esterä tai vähintään 9 hiiliatomia sisältävää ei-aromaattista hiilivetyä. Hyödyllisiä tuotteita, jotka sisältävät pinta-aktiivista ja/tai kostutusainetta, voidaan valmistaa alhaisentiheyden polyetyleenistä käyttämällä vähintään 8 hiiliatomia sisältävää polyetoksiloitua alifaattista amiinia tai ionitonta pinta-aktiivista ainetta. Polypropyleenin kanssa voidaan muodostaa pinta-aktiivisia aineita sisältäviä välituotteita käyttämällä vähintään 8 hiiliatomia sisältäviä dietoksiloituja alifaattisia amiineja. Polypropyleenivälituotteita, jotka sisältävät liukastusaineita, voidaan valmistaa käyttämällä fenyyli-metyylipolysiloksaania, kun taas alhaisentiheyden polyetyleenin kanssa valmistettava liukastusaine muodostetaan käyttämällä 12-22 hiiliatomia sisältäviä alifaattisia amiineja. Alhaisentiheyden polyetyleenipolttoainelisiä välituotteen valmistukseen voidaan käyttää vähintään 8 hiiliatomia sisältävää alifaattista amiinia tai vähintään 12 hiiliatomia sisältävää alifaattista dimetyyli-tert.-amiinia. Tertiääriset amiinit saattavat olla sopivia lisäaineita myös metyyli-penteeni-polymeereihin. Korkean- ja alhaisentiheyden polyetyleenivälituotteita, jotka sisältävät stabilisaattoria, voidaan valmistaa käyttämällä alkyyliryöpyli-fosfiittia.

Alhaisentiheyden polyetyleenivälituotteita, jotka sisältävät huurtumista estävää ainetta, voidaan valmistaa käyttämällä pitkäketjuisen, vähintään 10 hiiliatomia sisältävän rasvahapon glyserolimonon- tai diesteriä. Välituotteita, jotka sisältävät syttymistä ehkäiseviä aineita, voidaan valmistaa korkean- ja alhaisentiheyden polyetyleenistä, polypropyleenistä ja polyfenyleenioksiidi-polystyreeniseoksesta käyttämällä polyhalogenoitua aromaattista hiilivetyä, jossa on vähintään 4 halogeeniatomia molekyyliä kohti. Sopivien materiaalien tulisi tietenkin olla faasi-erottumislämpötilassa nesteitä, kuten edellä on kuvattu. Muita sopiviksi havaittuja systeemejä on jäljempänä esitetyissä esimerkeissä.

Lisäksi polypropyleenille, korkean- ja alhaisentiheyden polyetyleenille ovat tietynlaiset ketonit osoittautuneet sopiviksi valmistettaessa eläinten torjunta-aineita esillä olevan keksinnön menetelmällä. Tällaisia ketoneja ovat esimerkiksi 7-19 hiiliatomia sisältävät tyydyttyneet alifaattiset ketonit, 7-13 hiiliatomia sisältävät tyydyttämättömät alifaattiset ketonit, 4-tert.-amyyli-syklo-

heksanoni.

Seuraavat esimerkit on esitetty keksinnön selventämiseksi, ja niiden tarkoituksena on vain valaista keksintöä ilman, että ne rajoittavat sen suojapiiriä. Jollei muuta ilmoiteta, ovat kaikki osat ja prosentit paino-osia ja paino-%:eja.

#### Valmistusmenetelmä

Seuraavissa esimerkeissä kuvatut huokoiset polymeerivälituotteet ja mikrohuokoiset polymeerit valmistettiin seuraavalla menetelmällä:

##### A. Huokoiset polymeerivälituotteet

Huokoiset polymeerivälituotteet valmistetaan sekoittamalla polymeeri ja sen kanssa yhteensopiva neste, kuumentamalla seosta lämpötilaan, joka tavallisesti on lähellä hartsin pehmenemispisteitä tai sen yli niin, että saadaan homogeeninen liuos, sitten jäähdyttämällä liuos ilman että sitä sekoitetaan tai siihen kohdistetaan leikkausvoimia, jolloin saadaan makroskooppisesti homogeeninen kiinteä massa. Kun välituotteesta on tarkoitus muodostaa kiinteitä kappaleita, niin homogeenisen liuos saatetaan haluttuun muotoon valamalla se sopivaan astiaan, joka on tavallisesti lasia tai metallia, ja antamalla liuoksen jäähtyä huoneen lämpötilassa, jollei muuta ilmoiteta. Jäähtymisnopeus huoneen lämpötilassa vaihtelee riippuen esim. näytteen paksuudesta ja koostumuksesta, mutta se on tavallisesti noin 10 - noin 20°C/min. Valuastia on tavallisesti lieperiönmuotoinen ja läpimitaltaan noin 19 - noin 63,5 mm, ja liuosta kaadetaan siihen tavallisesti noin 6,4 - noin 50,8 mm:n paksuinen kerros. Kun välituotteesta valmistetaan kalvo, homogeeninen liuos kaadetaan metallilevylle, joka on kuumennettu sellaiseen lämpötilaan, että liuos voidaan sillä vetää ohueksi kalvoksi. Metallilevy saatetaan sitten kosketuksiin kuivajäähauteen kanssa kalvon nopeaksi jäähdyttämiseksi alle jähmettymispisteen.

##### B. Huokoinen polymeeri

Mikrhuokoinen polymeeri muodostetaan uuttamalla huokoisen polymeerivälituotteen valmistuksessa käytetty yhteensopiva neste, tavallisesti useampaan kertaan pesemällä välituote liuottimessa, kuten isopropanolissa tai metyylietyyliketonissa, ja kuivaamalla sitten kiinteä mikrohuokoinen massa.

### Esimerkit

Seuraavat esimerkit ja taulukot valaisevat joitakin erilaisia polymeeri/yhteensopiva neste-yhdistelmiä, joita voidaan käyttää tämän keksinnön polymeerivälituotteiden valmistukseen, ja erilaisia aikaisemmin tunnettuja, kaupallisesti saatavia mikrohuokoisia tuotteita. Kaikista esimerkkien yhdistämistä muodostettiin edellä kuvatulla menetelmällä kiinteitä kappaleita ja, milloin taulukossa on mainittu, myös ohuita kalvoja. Kuten seuraavista taulukoista voidaan nähdä, monista tämän keksinnön mikrohuokoisista välituotekoostumuksista valmistettiin mikrohuokoisia polymeereja käyttämällä sopivaa liuotinta yhteensopivan nesteen uuttamiseen välituotekoostumuksesta ja senjälkeen poistamalla tämä liuotin esim. haihduttamalla.

Kuten taulukoista nähdään seuraavissa esimerkeissä mainituista yhteensopivista nesteistä useat ovat funktionaalisia nesteitä, jotka eivät sovi ainoastaan yhteen sopiviksi nesteiksi vaan myös syttymistä estäviksi aineiksi, liukastusaineiksi jne. Siten näin muodostetut välituotekoostumukset, joissa on tällainen funktionaalinen neste, sopivat kiinteiksi polymeerilisäaineiksi tms. yhtä hyvin kuin välituotteiksi huokoisten polymeerien valmistamiseen. Seuraavissa esimerkeissä käytettävät funktionaaliset nesteet osoitetaan sellaisiksi yhdellä tai useammalla, sarakkeessa "Funktionaalisen nesteen tyyppi" olevalla symbolilla: AF (huurteenestoaine), AO (antioksidantti), AR (eläinrepellentti), FA (polttoaineen lisäaine), FG (hajuste), FR (syttymistä ehkäisevä aine), IR (hyönteisten torjunta-aine), L (voiteluaine), M (lääke), MR (kointorjunta-aine), OM (hajun peittoaine), P (pehmennin), PA (kiilloitusaine), PE (pestisidi), PF (hajuvesi), S (liukastusaine), SF (pinta-aktiivinen aine) ja ST (stabilisaattori).

### Esimerkit 1-27

Taulukossa V esitetyt esimerkit 1-27 valaisevat homogeenisten huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta standardimenetelmällä lieriönmuotoisina kappaleina, joiden säde on noin 31,8 mm ja paksuus noin 50,8 mm, korkeantiheyden polyetyleenistä (HDPE) ja sopivaksi havaitusta yhteensopivasta nesteestä. Korkeantiheyden polyetyleenin toimitti Allied Chemical merkillä Plaskon AA 55-003, ja sen sulaindeksi oli 0,3 g/10 min ja tiheys 0,954 g/cm<sup>3</sup>. Monet esimerkeissä mainituista välituotteista uutettiin huokoisten polymeerien muodostamiseksi, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi on esitetty taulukossa V:

Taulukko V

HDPE

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Nestetyyppi ja neste</u>                  | <u>Neste-% °C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
|------------------|----------------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|
|                  | <u>Tyydyttyneet alifaattiset hapot</u>       |                   |                                       |
| 1                | dekaanihappo*                                | 75 230            | ---                                   |
|                  | <u>Primaariset tyydyttyneet alkoholit</u>    |                   |                                       |
| 2                | dekyylialkoholi*                             | 75 220            | PF                                    |
| 3                | 1-dodekanoli*                                | 75 220            | ---                                   |
|                  | <u>Sekundääriset alkoholit</u>               |                   |                                       |
| 4                | 2-undekanoli*                                | 75 220            | ---                                   |
| 5                | 6-undekanoli*                                | 75 230            | ---                                   |
|                  | <u>Aromaattiset amiinit</u>                  |                   |                                       |
| 6                | N,N-dietyylianiiliini*                       | 75 230            | ---                                   |
|                  | <u>Diesterit</u>                             |                   |                                       |
| 7                | dibutyylisebakaatti*                         | 70 220            | L, P                                  |
| 8                | diheksyylisebakaatti*                        | 70 220            | L, P                                  |
|                  | <u>Eetterit</u>                              |                   |                                       |
| 9                | difenyylieetteri                             | 75 220            | PF                                    |
| 10               | bentsyylieetteri*                            | 70 220            | PF                                    |
|                  | <u>Halogenoidut yhdisteet</u>                |                   |                                       |
| 11               | heksabromibentseeni                          | 70 250            | FR                                    |
| 12               | heksabromibifenylyli                         | 75 200            | FR                                    |
| 13               | heksabromisyklodekaani                       | 70 250            | FR                                    |
| 14               | heksakloorisyklopentadieeni                  | 70 200            | FR                                    |
| 15               | oktabromibifenylyli                          | 70 280            | FR                                    |
|                  | <u>Pääteasemassa kaksoissidoksen omaavat</u> |                   |                                       |
| 16               | 1-heksadekeeni*                              | 75 220            | ---                                   |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

## Taulukko V (jatkoa)

| <u>HDPE</u>                    |                                                  | Funktionaalisen    |                          |
|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|
| <u>Esim. n:o</u>               | <u>Nestetyyppi ja neste</u>                      | <u>Neste-% °C.</u> | <u>neste-<br/>tyyppi</u> |
| <u>Aromaattiset hiilivedyt</u> |                                                  |                    |                          |
| 17                             | difenyyylimetaani*                               | 75 220             | OM                       |
| 18                             | naftaleeni*                                      | 70 230             | MR                       |
| <u>Aromaattiset ketonit</u>    |                                                  |                    |                          |
| 19                             | asetofenoni                                      | 75 200             | PF                       |
| <u>Aromaattiset esterit</u>    |                                                  |                    |                          |
| 20                             | butyylibentsoaatti*                              | 75 220             | L, P                     |
| <u>Sekalaiset</u>              |                                                  |                    |                          |
| 21                             | N,N-bis(2-hydroksietyyli) tai<br>taliamiini (1)* | 70 250             | ---                      |
| 22                             | dodekyyliamiini*                                 | 75 220             | ---                      |
| 23                             | N-hydrattu-talidietanoli-<br>amiini              | 50 240             | SF                       |
| 24                             | Firemaster BP-6 (2)                              | 75 200             | ---                      |
| 25                             | Phosclere Psl50*                                 | 75 220             | ST                       |
| 26                             | kinoliini                                        | 70 240             | M                        |
| 27                             | di-kookosamiini (4)                              | 75 220             | ---                      |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

- (1) Käytettiin pysyvää sisäistä antistaattista ainetta, jolla on seuraavat ominaisuudet: kp. 215-220°C/1 mm Hg, om.p. (32,2°C) 0,896, viskositeetti (32,2°C) 476 SSU.
- (2) Michigan Chemical Corporation'in tavaramerkki heksabromibife-nyylille, syttymistä estävälle aineella, jolla on seuraavat ominaisuudet: pehmenemispiste 72°C, tiheys (25°C) 2,57 g/ml, viskositeetti 260-360 cP (Brookfield, kara n:o 3, 110°C).

Taulukko VI

| (1)<br>Esim. n:o Nestetyyppi ja neste  |                       | LDPE | Neste-% | °C  | Funktionaalisen<br>neste-<br>tyyppi |
|----------------------------------------|-----------------------|------|---------|-----|-------------------------------------|
| <u>Alifaattiset tyydyttyneet hapot</u> |                       |      |         |     |                                     |
| 28                                     | kapryylihapo*         |      | 70      | 210 | ---                                 |
| 29                                     | dekaanihapo*          |      | 70      | 190 | ---                                 |
| 30                                     | heksaanihapo*         |      | 70      | 190 | ---                                 |
| 31                                     | lauriinihapo*         |      | 70      | 220 | ---                                 |
| 32                                     | myristiinihapo*       |      | 70      | 189 | ---                                 |
| 33                                     | palmitiinihapo*       |      | 70      | 186 | ---                                 |
| 34                                     | steariinihapo*        |      | 70      | 222 | ---                                 |
| 35                                     | undekaanihapo*        |      | 70      | 203 | ---                                 |
| <u>Tyydyttyneet alifaattiset hapot</u> |                       |      |         |     |                                     |
| 36                                     | erukahapto (2)*       |      | 70      | 219 | ---                                 |
| 37                                     | öljyhapo*             |      | 70      | 214 | PA                                  |
| <u>Aromaattiset hapot</u>              |                       |      |         |     |                                     |
| 38                                     | fenyylisteariinihapo* |      | 70      | 214 | ---                                 |
| 39                                     | ksylyylibeheenihapo*  |      | 70      | 180 | ---                                 |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Käytettiin Union Carbide Company'n "Bakelite"-polyetyleenä, jolla on seuraavat ominaisuudet: tiheys 0,922 g/cm, sulaindeksi 21 g/10 min.

(2) Hapto, jonka tiheys on 0,8602 g/cm<sup>3</sup> ja sp. 33-34°C.



Taulukko VI (jatkoa)

| <u>Esim. n:o</u>                          | <u>Nestetyyppi ja neste</u>                  | <u>LDPE</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen<br/>neste-<br/>tyyppi</u> |
|-------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|----------------|-----------|----------------------------------------------|
| <u>Sekalaiset hapot</u>                   |                                              |             |                |           |                                              |
| 40                                        | Acintol FA2 (mäntyöljyhappoja<br>Acids) (1)* |             | 70             | 204       | ---                                          |
| 41                                        | öljyhappo L-6*                               |             | 70             | 206       | ---                                          |
| 42                                        | öljyhappo L-9*                               |             | 70             | 186       | ---                                          |
| 43                                        | öljyhappo L-11*                              |             | 70             | 203       | ---                                          |
| 44                                        | hartsihappo*                                 |             | 70             | 262       | ---                                          |
| 45                                        | tolyylisteariinihappo                        |             | 70             | 183       | ---                                          |
| <u>Primääriset tyydyttyneet alkoholit</u> |                                              |             |                |           |                                              |
| 46                                        | setyylialkoholi*                             |             | 70             | 176       | ---                                          |
| 47                                        | dekyylialkoholi*                             |             | 70             | 220       | PF                                           |
| 48                                        | 1-dodekanoli*                                |             | 75             | 200       | ---                                          |
| 49                                        | 1-heptadekanoli*                             |             | 70             | 168       | ---                                          |
| 50                                        | nonyylialkoholi*                             |             | 70             | 174       | PF                                           |
| 51                                        | 1-oktanoli*                                  |             | 70             | 178       | ---                                          |
| 52                                        | oleyylialkoholi*                             |             | 70             | 206       | FA                                           |
| 53                                        | tridekyylialkoholi                           |             | 70             | 240       | ---                                          |
| 54                                        | 1-undekanoli*                                |             | 70             | 184       | ---                                          |
| 55                                        | undekylenyylialkoholi*                       |             | 70             | 199       | ---                                          |
| <u>Sekundääriset alkoholit</u>            |                                              |             |                |           |                                              |
| 56                                        | dinonylikarbinoli*                           |             | 70             | 201       | PF                                           |
| 57                                        | diundekyylikarbinoli                         |             | 70             | 226       | ---                                          |
| 58                                        | 2-oktanoli                                   |             | 70             | 174       | ---                                          |
| 59                                        | 2-undekanoli*                                |             | 70             | 205       | ---                                          |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Arizona Chemical Company'n tavaramerkki rasvahapposeokselle.

Rasvahappokoostumus ja fysikaaliset ominaisuudet: rasvahappoja kaikkiaan 98,2 %, linoleenihappo, ei-konjugoitu 6 %, öljyhappo 47 %, tyydyttyneet hapot 3 %, muut rasvahapot 8 %, ominaispaino (25°C) 0,898, viskositeetti (37,8°C) 94 SSU.

## Taulukko VI (jatkoa)

|                                   |                                                  | LDPE |         |     | Funktionaalisen<br>neste-<br>tyyppi |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|------|---------|-----|-------------------------------------|
| Esim. n:o                         | Nestetyyppi ja neste                             |      | Neste-% | °C  |                                     |
| <u>Aromaattiset alkoholit</u>     |                                                  |      |         |     |                                     |
| 60                                | 1-fenyylietanoli                                 |      | 70      | 184 | P F                                 |
| 61                                | 1-fenyyli-1-pentanol                             |      | 70      | 196 | ---                                 |
| 62                                | fenyylistearyylialkoholi*                        |      | 70      | 206 | ---                                 |
| 63                                | nonyylifenoli*                                   |      | 70      | 220 | SF, PE                              |
| <u>Sykliset alkoholit</u>         |                                                  |      |         |     |                                     |
| 64                                | 4-tert.-butyyli sykloheksanol*                   |      | 70      | 190 | PE                                  |
| 65                                | mentoli*                                         |      | 70      | 206 | PF                                  |
| <u>Muut OH-pitoiset yhdisteet</u> |                                                  |      |         |     |                                     |
| 66                                | Neodol-25 (1)*                                   |      | 70      | 180 | ---                                 |
| 67                                | oleyylialkoholin polyoksietyleni-<br>eetteri (2) |      | 70      | 268 | S 1                                 |
| 68                                | propyleeniglykoli 425* (3)                       |      | 70      | --- | SF                                  |
| <u>Aldehydit</u>                  |                                                  |      |         |     |                                     |
| 69                                | salisyylialdehydi*                               |      | 70      | 188 | PF                                  |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Shell Chemical Company'n tavaramerkki synteettiselle, 12-15 hiiliatomia sisältävälle rasva-alkoholille.

(2) Croda Inc.'in Volpo 3 pinta-aktiivinen aine, jolla on seuraavat ominaisuudet: happoluku korkeintaan 2,0, samennemispiste 1 % vesiliuos, liukenematon, HLB-arvo 6,6 (laskettu), jodiluku (Wijs) 57-62, pH 3-%:inen vesiliuos, 6-7, hydroksyyliiluku 135-150.

(3) Union Carbide Company'n tavaramerkki glykolille, jolla on seuraavat ominaisuudet: näennäinen ominaispaino (20/20°C) 1,009, keskimääräinen hydroksyyliiluku (mg KOH/g) 265, happoluku (mg KOH/g) maks. 0,2, pH (25°C) isopropanoli-vesi-liuoksessa (10:6) 4,5-6,5.

Taulukko VI (jatkoa)

| <u>Esim. n:o</u>             | <u>Nestetyyppi ja neste</u>             | <u>LDPE</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
|------------------------------|-----------------------------------------|-------------|----------------|-----------|---------------------------------------|
| <u>Primääriset amiinit</u>   |                                         |             |                |           |                                       |
| 70                           | dimetyylidodekyyliamiini                |             | 70             | 200       | FA                                    |
| 71                           | heksadekyyliamiini*                     |             | 70             | 207       | FA                                    |
| 72                           | oktyyliamiini*                          |             | 70             | 172       | FA                                    |
| 73                           | tetradekyyliamiini*                     |             | 70             | 186       | FA                                    |
| <u>Sekundaariset amiinit</u> |                                         |             |                |           |                                       |
| 74                           | bis(1-etyyli-3-metyylipentyyli)-amiini* |             | 70             | 190       | ---                                   |
| <u>Tertiääriset amiinit</u>  |                                         |             |                |           |                                       |
| 75                           | N,N-dimetyyli-soija-amiini* (1)         |             | 70             | 198       | FA                                    |
| 76                           | N,N-dimetyylitali-amiini* (2)           |             | 70             | 209       | FA                                    |
| <u>Etoksiloidut amiinit</u>  |                                         |             |                |           |                                       |
| 77                           | N-stearyylidietanoliini                 |             | 75             | 210       | SF, AF                                |
| <u>Aromaattiset amiinit</u>  |                                         |             |                |           |                                       |
| 78                           | aminodifenyylimetaani                   |             | 70             | 236       | ---                                   |
| 79                           | N-sek-butylianiliini                    |             | 70             | 196       | ---                                   |
| 80                           | N,N-dietylianiliini*                    |             | 70             | ---       | ---                                   |
| 81                           | N,N-dimetylianiliini*                   |             | 70             | 169       | ---                                   |
| 82                           | difenyliamiini                          |             | 70             | 186       | A0, Pe                                |
| 83                           | dodekylianiliini*                       |             | 70             | 204       | ---                                   |
| 84                           | fenyylistearyyliamiini*                 |             | 70             | 205       | ---                                   |
| 85                           | N-etyyli-o-toluidiini*                  |             | 70             | 182       | ---                                   |
| 86                           | p-toluidiini*                           |             | 70             | 184       | ---                                   |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Tertiäärinen amiini, jolla on seuraavat ominaisuudet: samene-  
mispiste (ASTM) 37,8°C, ominaispaino (25/4°C) 0,813, viskosi-  
teetti (25°C) 59,3 SSU.

(2) Tertiäärinen amiini, jolla on seuraavat ominaisuudet: sulamis-  
alue 2 - 5°C, samene-  
mispiste 15,6°C, ominaispaino (25/4°C) 0,803,  
viskositeetti (25°C) 47 SSU.

Taulukko VI (jatkoa)

|                                          |                                  | LDPE    |     | Funktionaalisen  |
|------------------------------------------|----------------------------------|---------|-----|------------------|
| Esim. n:o                                | Nestetyyppi ja neste             | Neste-% | °C  | neste-<br>tyyppi |
| <u>Diamiinit</u>                         |                                  |         |     |                  |
| 87                                       | 1,8-diamino-p-mentaani           | 70      | 188 | ---              |
| 88                                       | N-erukyyli-1,3-propaanidiamiini* | 70      | 220 | ---              |
| <u>Sekalaiset amiinit</u>                |                                  |         |     |                  |
|                                          | haarautunut tetramiini L-PS (1)* | 70      | 242 | ---              |
| 90                                       | syklododekyyliamiini*            | 70      | 159 | ---              |
| <u>Amidit</u>                            |                                  |         |     |                  |
| 91                                       | kookosamidi*(2)                  | 70      | 245 | ---              |
| 92                                       | N,N-dietyylitoluamidi            | 70      | 262 | IR               |
| 93                                       | erukamidi*(3)                    | 70      | 250 | L, P             |
| 94                                       | hydrattu taliamidi*              | 70      | 250 | L, P             |
| 95                                       | oktadekyyliamidi (4)             | 70      | 260 | L, P             |
| 96                                       | N-trimetyylipropaanistearamidi   | 70      | 255 | L, P             |
| <u>Alifaattiset tyydyttyneet esterit</u> |                                  |         |     |                  |
| 97                                       | etyylilauraatti*                 | 70      | 175 | ---              |
| 98                                       | etyylipalmitaatti*               | 70      | 171 | ---              |
| 99                                       | isobutyylistearaatti*            | 70      | 194 | L                |
| 100                                      | isopropyylimyristaatti*          | 70      | 192 | ---              |
| 101                                      | isopropyylipalmitaatti*          | 70      | 285 | ---              |
| 102                                      | metyylikaprylaatti               | 70      | 182 | ---              |
| 103                                      | metyylistearaatti*               | 70      | 195 | ---              |
| 104                                      | tridekyylistearaatti             | 70      | 202 | L                |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) N-fenyylistearo-1,5,9,13-atsatridekaani.

(2) Alifaattinen amidi, jolla on seuraavat ominaisuudet: ulkonäkö: hiutaleita, leimahduspiste n. 174°C, syttymispiste n. 185°C.

(3) Amidi, jolla on seuraavat ominaisuudet: ominaispaino 0,88, sp. 99-100°C, leimahduspiste 225°C.

(4) Oktadekyyliamidi, jolla on seuraavat ominaisuudet: ulkonäkö: hiutaleita, leimahduspiste noin 225°C, syttymispiste noin 250°C.

Taulukko VI (jatkoa)

|                                              |                              | LDPE    |     | Funktionaalisen  |
|----------------------------------------------|------------------------------|---------|-----|------------------|
| Esim. n:o                                    | Nestetyyppi ja neste         | Neste-% | °C  | neste-<br>tyyppi |
| <u>Alifaattiset tyydyttymättömät esterit</u> |                              |         |     |                  |
| 105                                          | butyylioleaatti*             | 70      | 196 | L                |
| 106                                          | butyyliundekylenaatti*       | 70      | 205 | ---              |
| 107                                          | stearyyliakrylaatti*         | 70      | 205 | ---              |
| <u>Alkoksiesterit</u>                        |                              |         |     |                  |
| 108                                          | butoksietyylioleaatti*       | 70      | 200 | ---              |
| 109                                          | butoksietyylistearaatti *    | 70      | 205 | ---              |
| <u>Aromaattiset esterit</u>                  |                              |         |     |                  |
| 110                                          | bentsyyliasetaatti           | 70      | 198 | ---              |
| 111                                          | bentsyylibentsoaatti*        | 70      | 242 | L, P             |
| 112                                          | butyylibentsoaatti*          | 70      | 178 | L, P             |
| 113                                          | etyylibentsoaatti*           | 70      | 200 | L, P             |
| 114                                          | isobutyylifenyylistearaatti* | 70      | 178 | L, P             |
| 115                                          | metyylibentsoaatti*          | 70      | 170 | L, P             |
| 116                                          | metyylisalisylaatti*         | 70      | 200 | L, P, PF         |
| 117                                          | fenyyllilauraatti*           | 70      | 205 | L, P             |
| 118                                          | fenyyllisalisylaatti         | 70      | 211 | L, P, M, F       |
| 119                                          | tridekyylifenyylistearaatti* | 70      | 215 | L, P             |
| 120                                          | vinyyylifenyylistearaatti*   | 70      | 225 | L, P             |
| <u>Diesterit</u>                             |                              |         |     |                  |
| 121                                          | dibutyyliftalaatti*          | 70      | 290 | L, P             |
| 122                                          | dibutyyliftalaatti*          | 70      | 238 | L, P             |
| 123                                          | dikapryyliadipaatti          | 70      | 204 | L, P             |
| 124                                          | dikapryyliftalaatti          | 70      | 204 | ---              |
| 125                                          | dikapryylisebakaatti         | 70      | 206 | L, P             |
| 126                                          | dietyyliftalaatti*           | 70      | 280 | IR               |
| 127                                          | diheksyylisebakaatti         | 70      | 226 | ---              |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

Taulukko VI (jatkoa)

|                                    |                                               | LDPE    |     |     | Funktionaalisen  |
|------------------------------------|-----------------------------------------------|---------|-----|-----|------------------|
| Esim. n:o                          | Nestetyyppi ja neste                          | Neste-% | °C  |     | neste-<br>tyyppi |
| <u>Diesterit (jatkoa)</u>          |                                               |         |     |     |                  |
| 128                                | dimetyylifenyleenidistearaatti*               | 70      | 208 | --- |                  |
| 129                                | dioktyylimaleaatti                            | 70      | 220 | --- |                  |
| 130                                | di-iso-oktyyliftalaatti                       | 70      | 212 | --- |                  |
| 131                                | di-iso-oktyylisebakaatti                      | 70      | 238 | --- |                  |
| <u>Esteri-polyetyleeniglykolit</u> |                                               |         |     |     |                  |
| 132                                | PEG 400 difenyylistearaatti                   | 70      | 326 | --- |                  |
| <u>Polyhydroksyyliesterit</u>      |                                               |         |     |     |                  |
| 133                                | risiiniöljy                                   | 70      | 270 | --- |                  |
| 134                                | glyserolidioleaatti* (1)                      | 70      | 230 | AF  |                  |
| 135                                | glyserolidistearaatti* (2)                    | 70      | 201 | AF  |                  |
| 136                                | glyserolimono-oleaatti* (3)                   | 70      | 232 | AF  |                  |
| 137                                | glyserolimonofenyylistearaatti                | 70      | 268 | --- |                  |
| 138                                | glyserolimonostearaatti* (4)                  | 70      | 211 | AF  |                  |
| 139                                | trimetylolipropaanimonofenyyli-<br>stearaatti | 70      | 260 | --- |                  |
| <u>Eetterit</u>                    |                                               |         |     |     |                  |
| 140                                | dibentsyylietteri*                            | 70      | 189 | PF  |                  |
| 141                                | difenyylietteri*                              | 75      | 200 | --- |                  |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta

(1) Glyseroliesteri, jolla on seuraavat ominaisuudet: leimahduspiste  $271^{\circ}\text{C}$ , C0C, jähmettymispiste  $0^{\circ}\text{C}$ , viskositeetti ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 90 cP, ominaispaine ( $25/20^{\circ}\text{C}$ ) 0,923-0,929.

(2) Kiinteä aine, sp.  $29,1^{\circ}\text{C}$ .

(3) Glyseroliesteri, jolla on seuraavat ominaisuudet: ominaispaine 0,94-0,953, leimahduspiste  $223,9^{\circ}\text{C}$  C0C, jähmettymispiste  $20^{\circ}\text{C}$ , viskositeetti ( $25^{\circ}\text{C}$ ) 204 cP.

(4) Glyseroliesteri, jolla on seuraavat ominaisuudet: olotila  $25^{\circ}\text{C}$ :ssa hiutaleita, leimahduspiste  $210^{\circ}\text{C}$  C0C, sulamispiste 56,5-58,5 $^{\circ}\text{C}$ .

Taulukko VI (jatkoa)

| Esim. n:o                                               | Nestetyyppi ja neste         | LDPE | Neste-% | °C  | Funktionaalisen nesteen tyyppi |
|---------------------------------------------------------|------------------------------|------|---------|-----|--------------------------------|
| <u>Halogenoidut eetterit</u>                            |                              |      |         |     |                                |
| 142                                                     | 4-bromidifenyylieetteri*     |      | 70      | 180 | FR                             |
| 143                                                     | FR 300 BA (1)                |      | 70      | 314 | FR                             |
| 144                                                     | heksakloorisyklopentadieeni* |      | 70      | 196 | PE, FR                         |
| 145                                                     | oktabromibifenyylim*         |      | 70      | 290 | FR                             |
| <u>Pääteasemassa kaksoissidoksen omaavat hiilivedyt</u> |                              |      |         |     |                                |
| 146                                                     | 1-nonaani*                   |      | 70      | 174 | L                              |
| <u>Välissä kaksoissidoksen omaavat hiilivedyt</u>       |                              |      |         |     |                                |
| 147                                                     | 3-eikoseeni*                 |      | 70      | 204 | ---                            |
| 148                                                     | 2-heptadekeeni*              |      | 70      | 222 | ---                            |
| 149                                                     | 2-nonadekeeni*               |      | 70      | 214 | ---                            |
| 150                                                     | 9-nonadekeeni*               |      | 70      | 199 | ---                            |
| 151                                                     | 2-noneeni*                   |      | 70      | 144 | L                              |
| 152                                                     | 2-undekeeni                  |      | 70      | 196 | ---                            |
| <u>Aromaattiset hiilivedyt</u>                          |                              |      |         |     |                                |
| 153                                                     | difenyylimetaani             |      | 75      | 200 | PF                             |
| 154                                                     | trans-stilbeeni*             |      | 70      | 218 | ---                            |
| 155                                                     | trifenyylimetaani            |      | 70      | 225 | ---                            |
| <u>Alifaattiset ketonit</u>                             |                              |      |         |     |                                |
| 156                                                     | dinonyyliketoni*             |      | 70      | 206 | ---                            |
| 157                                                     | distearyyliketoni*           |      | 70      | 238 | ---                            |
| 158                                                     | 2-heptadekanoni              |      | 70      | 205 | ---                            |
| 159                                                     | 8-heptadekanoni*             |      | 70      | 183 | ---                            |
| 160                                                     | 2-heptanoni*                 |      | 70      | 152 | ---                            |
| 161                                                     | metyyliheptadekyyliketoni*   |      | 70      | 225 | ---                            |
| 162                                                     | metyylinonyyliketoni*        |      | 70      | 170 | AR                             |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Dow Chemical Company'n tavaramerkki, dekabromidifenyylioksidi syttymistä ehkäisevä aine, Br-% 81-83, sulamispiste vähintään 285°C, hajoamislämpötila, DTA, 425°C.

## Taulukko VI (jatkoa)

|                                      |                                      | <u>LDPE</u> |     | Funktionaalisen   |
|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------|-----|-------------------|
| Esim. n:o                            | Nestetyyppi ja neste                 | Neste-%     | °C  | nesteen<br>tyyppi |
| <u>Alifaattiset ketonit (jatkoa)</u> |                                      |             |     |                   |
| 163                                  | metyylipentadekyyliketoni*           | 70          | 210 | AR                |
| 164                                  | metyyliundekyyliketoni               | 70          | 205 | ---               |
| 165                                  | 2-nonadekanoni                       | 70          | 214 | ---               |
| 166                                  | 10-nonadekanoni                      | 70          | 194 | ---               |
| 167                                  | 8-pentadekanoni*                     | 70          | 178 | ---               |
| 168                                  | 11-pentadekanoni*                    | 70          | 262 | ---               |
| 169                                  | 2-tridekanoni*                       | 70          | 168 | ---               |
| 170                                  | 6-tridekanoni*                       | 70          | 205 | ---               |
| 171                                  | 6-undekanoni*                        | 70          | 188 | ---               |
| <u>Aromaattiset ketonit</u>          |                                      |             |     |                   |
| 172                                  | asetofenoni*                         | 70          | 190 | PF                |
| 173                                  | bentsofenoni                         | 70          | 245 | PF                |
| <u>Sekalaiset ketonit</u>            |                                      |             |     |                   |
| 174                                  | 9-ksantoni*                          | 70          | 220 | PE                |
| <u>Fosforipitoiset yhdisteet</u>     |                                      |             |     |                   |
| 175                                  | triksylenyylifosfaatti*              | 70          | 304 | FR                |
| <u>Sekalaiset</u>                    |                                      |             |     |                   |
| 176                                  | N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiini* | 70          | 210 | ---               |
| 177                                  | kylpyöljyhajuste #5864K              | 70          | 183 | FG                |
| 178                                  | EC-53 styrenoitu nonyylifenoli (1)*  | 70          | 191 | A0                |
| 179                                  | mineraaliöljy                        | 50          | 200 | L                 |
| 180                                  | Muget hyacinth                       | 70          | 178 | FG                |
| 181                                  | Phosclere P315C*                     | 70          | 200 | ---               |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Akzo Chemie NV'n tavaramerkki, styrenoitu, estetty fenoli.



## Taulukko VI (jatkoa)

|                            |                                                 | <u>LDPE</u>    |           | Funktionaalisen       |
|----------------------------|-------------------------------------------------|----------------|-----------|-----------------------|
| <u>Esim. n:o</u>           | <u>Nestetyyppi ja neste</u>                     | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>nesteen tyyppi</u> |
| <u>Sekalaiset (jatkoa)</u> |                                                 |                |           |                       |
| 182                        | Phosclere P576 (1)*                             | 70             | 210       | AQ                    |
| 183                        | Kinaldiini                                      | 70             | 173       | ---                   |
| 184                        | Kinoliini*                                      | 70             | 230       | ---                   |
| 185                        | Terpineol Prime No. 1                           | 70             | 194       | M, PF                 |
| 186                        | Firemaster BP-6                                 | 75             | 200       | FR                    |
| 187                        | bentsyylialkoholi/1-heptadekanoli<br>(50/50)*   | 70             | 204       | ---                   |
| 188                        | bentsyylialkoholi/1-heptadeka-<br>noli (75/25)* | 70             | 194       | ---                   |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Akzo Chemie NV:n styrenoitu estetty fenoli.

Esimerkkien 38 ja 122 huokoisista polymeereista on kuvioissa 28 ja 29 mikrokuvat. Näistä mikrokuvista, joiden suurennus on 2000x, nähdään solumainen rakenne, jossa koko näytteen alueella on tasaisesti merkitsevä määrä "lehdistöä".

Esimerkit 189-193

Taulukossa VII esitetyt esimerkit 190-194 valaisevat homogeenisten huokoisten polymeerien muodostamista valamalla liuos lasiastiaan ja muodostamalla lieriömäisiä kappaleita, joiden säde on noin 44,5 mm ja paksuus noin 6,4 mm, paitsi milloin ilmoitetaan muuta. Valmistus suoritettiin normaalimenetelmällä käyttäen "Noryl"-polymeeria ja sen kanssa yhteensopivaa nestettä. Ilmoitetuissa tapauksissa valmistettiin myös mikrohuokoinen polymeeri.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi on ilmoitettu taulukossa VII:

Taulukko VII

| <u>Esim. n:o</u> <sup>(1)</sup> | <u>Nestetyyppi ja neste</u>               | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
|---------------------------------|-------------------------------------------|----------------|-----------|---------------------------------------|
|                                 | <u>Aromaattinen amiini</u>                |                |           |                                       |
| 189                             | difenyylimiini                            | 75             | 195       | PE, A0                                |
|                                 | <u>Diesteri</u>                           |                |           |                                       |
| 190                             | dibutyyliftalaatti                        | 75             | 210       | L                                     |
|                                 | <u>Halogenoitu hiilivety</u>              |                |           |                                       |
| 191                             | heksabromibifenyylä (2)                   | 70             | 315       | FR                                    |
|                                 | <u>Sekalaiset</u>                         |                |           |                                       |
| 192                             | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-<br>taliamiini* | 75             | 250       | ---                                   |
| 193                             | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-<br>taliamiini  | 90             | 300       | ---                                   |

(1) General Electric Company'n "Noryl" on polyfenyleenioksidikondensaatiopolymeerin ja polystyreenin seos, jolla on seuraavat ominaisuudet: ominaispaine (22,8°C) 60 %, lujuusmoduuli 2448 N/mm<sup>2</sup>, Rockwell-kovuus R 119.

(2) Heksabromibifenyylin ja N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiinin kanssa valmistetut "Noryl"-mikrohuokoiset polymeerit valettiin 12,7 mm paksuisiksi.

Esimerkin 192 mikrohuokoisesta polymeeristä on mikrovalokuva kuviossa 25. Mikrovalokuvasta, jonka suurennus on 2500x näkyy mikrosoluinen rakenne, jossa on pallomaisia saostumia solujen seinämillä.

#### Esimerkit 194-236

Esimerkit 194-236 taulukossa VII valaisevat homogeenisten, huokoisten polymeerien valmistusta polypropyleenista ("PP") ja sen kanssa yhteensopivasta nesteestä standardimenetelmällä, jolloin kappaleet muodostettiin lieriöiksi, joiden säde oli 32 mm ja paksuus 12,7 mm. Lisäksi valmistettiin noin 152 mm paksuisia kappaleita ja/tai ohuita kalvoja, kuten esimerkeistä voidaan nähdä. Valmistettiin myös mikrohuokoista polymeeria.

Taulukossa VIII on esitetty valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi.

## Taulukko VIII

| Esim. n:o | (1)<br>Nestetyyppi ja neste                               | PP      |     | Funktionaalisen<br>nesteen<br>tyyppi |
|-----------|-----------------------------------------------------------|---------|-----|--------------------------------------|
|           |                                                           | Neste-% | °C  |                                      |
|           | <u>Tyydyttämätön happo</u>                                |         |     |                                      |
| 194       | 10-undekeenihappo*                                        | 70      | 260 | M                                    |
|           | <u>Alkoholit</u>                                          |         |     |                                      |
| 195       | 2-bentsyyliamino-1-propanoli                              | 70      | 260 | ---                                  |
| 196       | Ionol CP*                                                 | 70      | 160 | A0                                   |
| 197       | 3-fenyyl-1-propanoli                                      | 75      | 230 | ---                                  |
| 198       | salisyylialdehydi                                         | 70      | 185 | PF                                   |
|           | <u>Amidit</u>                                             |         |     |                                      |
| 199       | N,N-dietyyli-m-toluamidi                                  | 75      | 240 | IR                                   |
| 200       | aminodifenyyli-metaani*                                   | 70      | 230 | ---                                  |
| 201       | bentsyyliamiini*                                          | 70      | 160 | ---                                  |
| 202       | N-butyyl-aniiliini                                        | 75      | 200 | ---                                  |
| 203       | 1,12-diaminododekaani*                                    | 70      | 180 | ---                                  |
| 204       | 1,8-diamino-oktaani                                       | 70      | 180 | ---                                  |
| 205       | dibentsyyliamiini*                                        | 75      | 200 | ---                                  |
| 206       | N,N-dietanoliheksyyliamiini*                              | 75      | 260 | ---                                  |
| 207       | N,N-dietanolioktyyliamiini*                               | 75      | 250 | ---                                  |
| 208       | N,N-bis- $\beta$ -hydroksietyyli-syk-<br>loheksyyliamiini | 75      | 280 | ---                                  |
| 209       | N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-<br>heksyyliamiini             | 75      | 260 | ---                                  |
| 210       | N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-<br>oktyyliamiini              | 75      | 260 | ---                                  |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Phillips Petroleum Company'n "Marlex" polypropyleeni, jolla on seuraavat ominaisuudet: tiheys 0,908 g/cm<sup>3</sup>, sulaindeksi g/10 min, sulamispiste 171°C, myötöraja 34,5 N/mm<sup>2</sup> 5 cm/min, Shore-kovuus D, 73.

## Taulukko VIII (jatkoa)

|                   |                                                 | PP      |     | Funktionaalisen   |               |
|-------------------|-------------------------------------------------|---------|-----|-------------------|---------------|
| Esim. n:o         | Nestetyyppi ja neste                            | Neste-% | °C  | nesteen<br>tyyppi | Ohut<br>kalvo |
| <u>Eetterit</u>   |                                                 |         |     |                   |               |
| 211               | bentsyyliasettaatti*                            | 75      | 200 | ---               | ---           |
| 212               | bentsyylibentsoaatti                            | 75      | 235 | L, P, PF          | ---           |
| 213               | butyylibentsoaatti                              | 75      | 190 | L, P              | ---           |
| 214               | dibutyyliftalaatti*                             | 75      | 230 | L, P              | kyllä         |
| 215               | metyylibentsoaatti                              | 70      | 190 | L, P, PF          | ---           |
| 216               | metyylisalisylaatti*                            | 75      | 215 | L,P,PF            | ---           |
| 217               | fenyylisalisylaatti*                            | 70      | 240 | P                 | ---           |
| <u>Esterit</u>    |                                                 |         |     |                   |               |
| 218               | dibentsyylieetteri                              | 75      | 210 | PF                | ---           |
| 219               | difenyylieetteri*                               | 75      | 200 | PF                | kyllä         |
| <u>Hiilivedyt</u> |                                                 |         |     |                   |               |
| 220               | 4-bromidifenyylieetteri*                        | 70      | 200 | FR                | ---           |
| 221               | 1,1,2,2-tetrabromietaani*                       | 70      | 180 | FR                | ---           |
| 222               | 1,1,2,2-tetrabromietaani*                       | 90      | 180 | FR                | ---           |
| <u>Ketonit</u>    |                                                 |         |     |                   |               |
| 223               | bentsyyliasetoni                                | 70      | 200 | ---               | ---           |
| 224               | metyylinonyyliketoni                            | 75      | 180 | ---               | ---           |
| <u>Sekalaiset</u> |                                                 |         |     |                   |               |
| 225               | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiini*           |         |     |                   |               |
|                   | (1) & (2)                                       | 75      | 200 | ---               | kyllä         |
| 226               | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-kookos-<br>amiini (2) | 75      | 180 | ---               | ---           |
| 227               | butyloitu hydroksitolueeni                      | 70      | 160 | A0                | ---           |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Valmistettiin myös 152 mm paksu kappale.

(2) Pysyvä sisäinen antistaattinen aine, jolla on seuraavat ominaisuudet:  
kiehumpiste 170°C/1 mm Hg, viskositeetti (32,2°C) 367 SSU.

## Taulukko VIII (jatkoa)

| <u>Esim. n:o</u>           | <u>Nestetyyppi ja neste</u>               | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen<br/>nesteeseen Ohut<br/>tyyppi kalvo</u> |
|----------------------------|-------------------------------------------|----------------|-----------|-------------------------------------------------------------|
| <u>Sekalaiset (jatkoa)</u> |                                           |                |           |                                                             |
| 228                        | D.C. 550 Silicone Fluid (1)               | 50             | 260       | S, L ---                                                    |
| 229                        | D.C. 556 Silicone Fluid*                  | 70             | 190       | S, L ---                                                    |
| 230                        | EC-53                                     | 75             | 210       | --- ---                                                     |
| 231                        | N-hydrattu rapsiöljydietanoli-<br>amiini* | 75             | 210       | SF ---                                                      |
| 232                        | N-hydrattu-talidietanoliamiini            | 75             | 225       | SF ---                                                      |
| 233                        | Firemaster BP-6                           | 75             | 200       | FR ---                                                      |
| 234                        | NBC öljy                                  | 75             | 190       | --- ---                                                     |
| 235                        | kinaldiini*                               | 70             | 200       | --- ---                                                     |
| 236                        | kinoliini*                                | 75             | 220       | M ---                                                       |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Dow Corning'in tavaramerkki fenyyylimetyylipolysiloksaanille, jolla on seuraavat ominaisuudet: Viskositeetti 115 cSt, käyttöalue avoimessa systeemissä -40 - 232°C ja suljetussa systeemissä 316°C asti.

Esimerkin 225 huokoinen polymeeri on mikrovalokuvina kuvi-  
oissa 2-5. Mikrovalokuvat, kuvioissa 2 ja 3 ovat suurennuksella 55x ja suurennuksella 550x ja esittävät mikrohuokoisen polymeerin makro-  
rakennetta. Kuvioiden 4 ja 5, joiden suurennukset ovat 2200x ja 5500x, esittämistä polymeerin rakenteesta näkyy polymeerien mikro-  
solurakenne ja yhdistävät huokoset.

Esimerkit 237-243

Esimerkeissä 237-243 taulukossa IX on esitetty homogeenisten, huokoisten polymeerivälituotteiden muodostus standardimenetelmällä polyvinyylikloridista ("PVC") ja sen kanssa yhteensopivasta nestees-  
tä lieriömäisinä kappaleina, joiden säde on noin 32 mm ja paksuus noin 12,7 mm. Useita esimerkkien välituotteista uutettiin huokoisten polymeerien muodostamiseksi, kuten taulukosta nähdään.

Valmistusten yksityiskohdat ja funktionaalisen neste-  
tyyppi nähdään taulukossa IX:

## Taulukko IX

68639

|                                       |                             | <u>PVC</u>     |             | Funktionaalisen nesteen tyyppi |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------|-------------|--------------------------------|
| <u>Esim. n:o</u>                      | <u>Nestetyyppi ja neste</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u>   |                                |
| <u>Aromaattiset alkoholit</u>         |                             |                |             |                                |
| 237                                   | 4-metoksibentsyylialkoholi* | 70             | 150         | PF                             |
| <u>Muut - (OH)-pitoiset yhdisteet</u> |                             |                |             |                                |
| 238                                   | 1,3-dikloori-2-propanoli*   | 70             | 170         | ---                            |
| 239                                   | mentoli*                    | 70             | 180         | PF                             |
| 240                                   | 10-undeken-1-oli*           | 70             | 204-<br>210 | ---                            |
| <u>Halogenoitu</u>                    |                             |                |             |                                |
| 241                                   | Firemaster T33P* (2)        | 70             | 165         | FR                             |
| 242                                   | Feremaster T13P* (3)        | 70             | 175         | FR                             |
| <u>Aromaattiset hiilivedyt</u>        |                             |                |             |                                |
| 243                                   | trans-stilbeeni*            | 70             | 190         | ---                            |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

- (1) Käytetty polyvinyylikloridi oli American Hoechst'in valmistama ja dispersioastetta. Sen sisäinen viskositeetti on 1,20, tiheys 1,40 ja irtotiheys 324,6 kg/m<sup>3</sup>.
- (2) Michigan Chemical Corporation'in tavaramerkki (1,3-dikloori-isopropyli)fosfaatti palamista estävälle aineella, jolla on seuraavat ominaisuudet: teoreettinen klooripitoisuus 49,1 %, teor. fosforipitoisuus 7,2 % kiehumapiste 200°C/4 mm Hg abs. (hajooa 200°C:ssa), taitekerroin 1,509, viskositeetti (Brookfield, 22,8°C) 2120 cP. Kaava: (ClCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>PO.
- (3) Michigan Chemical Corporation'in tavaramerkki tris-halogenoidulle propyylifosfaatti tulenestoaineelle, jolla on seuraavat ominaisuudet: Ominaispaino (25°C/25°C) 1,88, viskositeetti (25°C) 1928 cSt, taitekerroin 1,540, pH 6,4, Cl-% 18,9, Br-% 42,5, P-% 5,5.

Esimerkin 242 huokoisesta polymeerista on mikrokuvakuvioiden 27. Se on suurennuksella 2000x, ja siinä nähdään tämän mikrohuokoisen polymeerin erittäin pieni solukoko verrattuna esim. kuvioiden 7, 13, 18, 20 ja 24 polymeerien solukokoon, joka on suunnilleen vastaavalla suurennuksella suurempi ja helpommin havaittava. Mikrokuviissa nähdään myös suuria määriä perussolurakennetta peittävää hartsia.

Esimerkit 244-255

Esimerkeissä 244-255 taulukossa X on esitetty homogeenisten huokoisten polymeerivälituotteiden valmistus standardimenetelmillä metyylipenteeni ("MPP") polymeerista ja sen kanssa yhteensopivasta nesteestä lieriömäisinä kappaleina, joiden säde on noin 31,8 mm ja paksuus noin 50,8 mm. Useita esimerkkien välituotteista uutettiin huokoisten polymeerien muodostamiseksi, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi nähdään taulukossa X:

| nähdään taulukossa X:                 |                             | Taulukko X     |           | Funktionaalisen<br>nesteen<br>tyyppi |
|---------------------------------------|-----------------------------|----------------|-----------|--------------------------------------|
|                                       |                             | MPP            |           |                                      |
| <u>Esim. n:o</u>                      | <u>Nestetyyppi ja neste</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> |                                      |
| <u>Tyydyttynyt alifaattinen happo</u> |                             |                |           |                                      |
| 244                                   | dekaanihappo*               | 75             | 230       | ---                                  |
| <u>Tyydyttyneet alkoholit</u>         |                             |                |           |                                      |
| 245                                   | 1-dodekanoli*               | 75             | 230       | ---                                  |
| 246                                   | 2-undekanolii*              | 75             | 230       | ---                                  |
| 247                                   | 6-undekanolii*              | 75             | 230       | ---                                  |
| <u>Amiini</u>                         |                             |                |           |                                      |
| 248                                   | dodekyyliamiini             | 75             | 230       | FA                                   |
| <u>Esterit</u>                        |                             |                |           |                                      |
| 249                                   | butyylibentsoaatti*         | 75             | 210       | L, P, PF                             |
| 250                                   | diheksyylisebakaatti*       | 70             | 220       | L, P                                 |
| <u>Eetterit</u>                       |                             |                |           |                                      |
| 251                                   | dibentsyylieetteri*         | 70             | 230       | PF                                   |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

(1) Mitsui'n metyylipenteenipolymeeri, jolla on seuraavat ominaisuudet: tiheys  $0,835 \text{ g/cm}^3$ , sulamispiste  $235^\circ\text{C}$ , murtolujuus  $230 \text{ kg/cm}^2$ , murtovenymä 30 %, Rockwell-kovuus R 85.

Taulukko X (jatkoa)

| <u>Esim. n:o</u>  | <u>Nestetyyppi ja neste</u> | <u>MPP</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
|-------------------|-----------------------------|------------|----------------|-----------|---------------------------------------|
| <u>Hiilivedyt</u> |                             |            |                |           |                                       |
| 252               | 1-heksadekeeni*             |            | 75             | 220       | ---                                   |
| 253               | naftaleeni*                 |            | 70             | 240       | MR                                    |
| <u>Sekalaiset</u> |                             |            |                |           |                                       |
| 254               | EC-53*                      |            | 75             | 230       | AQ                                    |
| 255               | Pfosclere P315C*            |            | 75             | 250       | ---                                   |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

Esimerkin 253 huokoinen polymeeri on esitetty mikrokuvassa 22. Sen suurennus on 2400x, ja siitä voidaan nähdä erittäin litistyneet soluseinämät verrattaessa niitä esimerkiksi kuvion 14 rakenteeseen.

Esimerkit 256-266

Esimerkeissä 256-266 taulukossa XI on esitetty homogeenisten huokoisten polymeerivälituotteiden valmistus polystyreenistä ("PS") ja sen kanssa yhteensopivasta nesteestä standardimenetelmin lieriömäisinä kappaleina, joiden säde on noin 31,8 mm ja paksuus noin 12,7 mm. Kaikki esimerkkien välituotteet uutettiin huokoisen polymeerin muostamiseksi.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi nähdään taulukossa XI.



Taulukko XI

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Nestetyyppi ja neste</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
|------------------|-----------------------------|----------------|-----------|---------------------------------------|
| 256              | Firemaster T-13P            | 70             | 250       | FR                                    |
| 257              | heksabromibifenyyl          | 70             | 260       | FR                                    |
| 258              | Phosclere P315C             | 70             | 270       | ---                                   |
| 259              | Phosclere P576              | 70             | 285       | AO                                    |
| 260              | tribromineopentyylialkoholi | 70             | 210       | FR                                    |
| 261              | FR 2249 (2)                 | 70             | 240       | FR                                    |
| 262              | Fyrol CEF (3)               | 70             | 250       | FR                                    |
| 263              | Firemaster T33P (4)         | 70             | 210       | FR                                    |
| 264              | Fyrol FR 2 (5)              | 70             | 240       | FR                                    |
| 265              | diklooribentseeni           | 80             | 160       | MR, FR                                |
| 266              | 1-dodekanoli                | 75             | ---       | ---                                   |

- (1) Monsanto Chemical Company'n "Lustrex" polystyreeni, jolla on seuraavat fysikaaliset ominaisuudet: iskulujuus 0,055 m.kg/2,5 cm lovi (ruiskupuristettu), vetolujuus 51,7 N/mm<sup>2</sup>, venymä 2,5 %, kimmomoduuli 31 kPa (XID), taipumislämpötila kuormitettuna (1,82 N/mm<sup>2</sup>) 93,3°C. Ominaispaine 1,05, Rockwell-kovuus M-75, sulaindeksi 4,5 g/10 min.
- (2) Dow Chemical Corporation'in tavaramerkki tulenestoaineelle, jolla on seuraava koostumus ja ominaisuudet: tribromineopentyylialkoholi 60 %, Voranol CP 3000 polyol 40 %, bromi 43 %, hydroksyylliluku 130, viskositeetti (25°C) noin 1600 cPs, tiheys 1,45 g/cm<sup>3</sup>.
- (3) Stauffer Chemical Company'n tavaramerkki tris-kloorietyylifosfaatti-tulenestoaineelle, jolla on seuraavat ominaisuudet: kiehumapiste 145°C/0,5 mm Hg abs., hajoaa paineessa 760 mm Hg, Cl-% 36,7, paino-% 10,8 taitekerroin (20°C) 1,4745, viskositeetti (22,8°C) 40 cP.
- (4) Michigan Chemical Corporation'in tavaramerkki tris-(1,3-diklooriisopropyyylifosfaatti)-tulenestoaineelle, jolla on seuraavat ominaisuudet: teoreettinen Cl-% 49,1, teoreettinen paino-% 7,2, kiehumapiste 200°C/4 mm Hg (hajoaa 200°C:ssa), taitekerroin 1,5019, Brookfield-viskositeetti (22,8°C) 2120 cP. Kaava: (ClCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHO<sub>3</sub> PO.
- (5) Stautfer Chemical Company'n tavaramerkki tris(diklooripropyyli)-fosfaatti-tulenestoaineelle, jolla on seuraavat ominaisuudet: sulamispiste n. 26,7°C taitekerroin n<sub>d</sub><sup>25</sup> 1,5019, Brookfield-viskositeetti (22,8°C) 2120 cP.

Esimerkin 260 mikrohuokoisen polymeerin mikrovalokuva on esitetty kuviossa 26. Vaikka solut ovat pieniä verrattuina kuvi-  
oissa 4, 7, 13, 18 ja 25 esitettyihin soluihin, niin perusrakenne  
on mikrosolurakenne.

#### Esimerkki 267

Tämä esimerkki valaisee homogeenisen huokoisen polymeeri-  
välituotteen valmistusta standardimenetelmällä 30 %:sta iskunkes-  
tävää polystyreeniä (1) ja 70 %:sta heksabromibifenyyliä kuumenta-  
malla seos 280°C:seen. Näin muodostetun polymeerivälituotteen läpi-  
mitta oli noin 63,5 mm ja paksuus noin 12,7 mm. Heksabromibifenyyliä  
voidaan käyttää tulenestoaineena, ja huokoinen välituote sopii käy-  
tettäväksi kiinteänä tulenestoainelisäaineena.

#### Esimerkki 268

Tämä esimerkki valaisee homogeenisen huokoisen polymeeriväli-  
tuotteen valmistusta 25 %:sta akryylinitriili-butadieeni-styreeni-  
terpolymeeria (2) ja 75 %:sta difenyyliamiinia standardimenetelmällä  
ja kuumentamalla seos 220°C:seen. Näin muodostetulla polymeeriväli-  
tuotteella oli noin 63,5 mm läpimitta ja noin 50,8 mm paksuus. Mikro-  
huokoinen polymeeri muodostettiin uuttamalla difenyyliamiini. Difenyy-  
liamiini sopii käytettäväksi antioksidanttina ja huokoisella polymeeri-  
välituotteella on sama käyttö.

- 
- (1) Union Carbide Company'n "Bakelite" polystyreeni ruiskupuristuk-  
seen tarkoitettu polystyreeni, jolla on seuraavat ominaisuudet:  
murtolujuus 34,5 N/mm<sup>2</sup> (paksuus 3,2 mm), murtovenymä 25 (paksuus  
3,2 mm), lujuus moduuli 2620 N/mm<sup>2</sup> (paksuus 3,2 mm), Rockwell-  
kovuus (6,4 x 12,7 x 127 mm) '90, ominaispaino 1,04 (luonnollinen).
  - (2) Uniroyal'in Kralastic ABS polymeeri, jolla on seuraavat ominai-  
suudet: ominaispaino 1,07 iskulujuus (3,2 mm näyte), Izod-lovi  
(22,8°C) 0,18-0,26 m.kg/25 mm lovi, murtolujuus 60,7 N/mm<sup>2</sup>,  
Rockwell-kovuus R 118.

Esimerkit 269 ja 270

Valmistettiin homogeeniset polymeerivälituotteet 25 %:sta polyetyleenikestomuovia (Dow), jonka sulaviskositeetti oli 15 poisea, kiteisyys 8 %, ja joka sisälsi 36 % Cl, ja 75 %:sta N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiinia (esimerkki 269), ja 75 %:sta kloorattua polyetyleenikestomuovia ja 25 %:sta 1-dodekanolia (esimerkki 270) tavallisella valmistusmenetelmällä ja kuumentamalla 220°C:seen. Huokoiset polymeerivälituotteet olivat läpimitaltaan 63,5 mm ja paksuudeltaan noin 50,8 mm.

Esimerkki 271

Valmistettiin homogeeninen huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä ja kuumentamalla 210°C:seen 25 %:sta samaa kloorattua polyetyleni-elastomeeria, jota käytettiin esimerkissä 270, ja 75 %:sta difenyylieetteriä. Huokoinen polymeerivälituote oli läpimitaltaan noin 63,5 mm ja paksuudeltaan noin 50,8 mm. Difenyylieetteriä voidaan käyttää hajuaineena, ja välituote sopii myös käytettäväksi hajuaineisiin.

Esimerkit 272 - 275

Esimerkit 272-275 taulukossa XII valaisevat homogeenisten huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta standardivalmistusmenetelmillä lieriönmuotoisiksi kappaleiksi, joilla on noin 31,8 mm säde ja noin 12,7 mm paksuus, styreeni-butadieeni ("SBR") kumista (1) ja yhteen sopivasta nesteestä. Lieriön muotoisten kappaleiden lisäksi valmistettiin ohuita kalvoja, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja käytetyn funktionaalisen nesteen tyyppi nähdään taulukossa XII:

- 
- (1) Shell Chemical Company'n Kraton SBR polymeeri, jolla on seuraavat ominaisuudet: murtolujuus 21,4-31,7 N/mm<sup>2</sup>, murtovenymä 880-1300 ja Rockwell-kovuus, Shore A 35-70.

## Taulukko XII

| Esim. n:o | Nestetyyppi ja neste                        | SBR     |             | Funktionaalisen nesteen Ohut |       |
|-----------|---------------------------------------------|---------|-------------|------------------------------|-------|
|           |                                             | Neste-% | °C          | tyyppi                       | kalvo |
| 272       | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-<br><u>amiini</u> | 80      | 195         | ---                          | kyllä |
| 273       | dekanoli*                                   | 70      | 190         | PF                           | kyllä |
| 274       | difenyylimiini                              | 70      | 200-<br>210 | PE, A0                       | kyllä |
| 275       | difenyylieetteri                            | 70      | 195         | PF                           | kyllä |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

Esimerkit 276-278

Esimerkit 276-278 taulukossa XIII valaisevat homogeenisten huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta standardimenetelmillä lieriömaisten kappaleiden muotoon, joiden säde oli 31,8 mm ja paksuus noin 12,7 mm "Surlyn" hartsista (1) ja sen kanssa yhteensopivasta nesteestä. Lieriömaisten kappaleiden lisäksi muodostettiin myös ohuita kalvoja, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi on esitetty taulukossa XIII:

- (1) E. I. du Pont de Nemour'in "Surlyn" ionomeerihartsi L652, eränumero 115478. Sillä on seuraavat ominaisuudet: tiheys 0,939/cm<sup>3</sup>, sulaindeksi 4,4 10 g/min, murtolujuus 19,7 N/mm<sup>2</sup>, myötäraja 12,9 N/mm<sup>2</sup> venymä 580 %.

## Taulukko XIII

## SURLYN

| Esim. n:o (1) | Nestetyyppi ja neste                    | Neste-% | °C. | Funktionaa-<br>lieen<br>neste-<br>tyyppi | Ohut<br>kalvo |
|---------------|-----------------------------------------|---------|-----|------------------------------------------|---------------|
| 276           | N,N-bis(2-hydroksi-<br>etyylitaliamiini | 70      | 190 | ---                                      | kyllä         |
| 277           | difenyylicetteri*                       | 70      | 200 | PF                                       | kyllä         |
| 278           | dibutyyliftalaatti                      | 70      | 195 | L                                        | kyllä         |

\* Neste uutettiin kiinteästä aineesta.

Huokoisen polymeerin 277 mikrovalokuvia on esitetty kuvioissa 23 ja 24. Kuviossa 23 on 255x suurennuksella polymeerin makrorakenne. Kuviossa 24 suurennuksella 2550x polymeerin mikrorakenne, josta näkyy lievä "lehdistä"-rakenne ja suhteellisen paksut soluseinämät verrattuna esim.kuvion 25 polymeeriin.

Esimerkki 279

Muodostettiin standardimenetelmällä homogeeninen huokoinen polymeerivälituote korkeantiheyden polyetyleenikloorattupolyetyleeniseoksesta (yhtä suuret määrät) ja 75 %:sta 1-dodekanolia ja kuumentamalla 200°C:seen. Huokoinen polymeerivälituote valettiin kalvoksi, jonka paksuus oli noin 0,51 - 0,64 mm. HDPE ja CPE olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 280

Muodostettiin standardimenetelmällä homogeeninen, huokoinen polymeerivälituote korkeantiheyden polyetyleenipolyvinylikloridiseoksesta (yhtä suuret määrät) ja 75 %:sta 1-dodekanolia. Näin valmistettu välituote muodostettiin noin 50,8 mm paksuisiksi ja 63,5 mm läpimittaisiksi kappaleiksi. HDPE ja PVC olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 281

Muodostettiin standardimenetelmällä homogeeninen huokoinen polymeerivälituote korkeantiheyden polyetyleeniakryylinitriilibutadieeni-styreeni-terpolymeeriseoksesta (yhtä suuret määrät) kuumentamalla 200°C:seen, ja 75 %:sta 1-dodekanolia. Näin valmistettu välituote muodostettiin 50,8 mm paksuiseksi ja 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. HDPE ja ABS olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkit 282-285

Esimerkit 282-285 taulukossa XIV valaisevat homogeenisten, huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta standardimenetelmällä lieriömäisinä kappaleina, joilla oli säde 31,8 mm ja paksuus noin 50,8 mm, alhaisentiheyden polyetyleni/kloorattu polyetyleni-seoksesta (yhtä suuret määrät) ja yhteensopivasta nesteestä. Esimerkissä 283 käytettiin edellä mainittua menetelmää, ja välituote valettiin noin 0,51-0,64 mm paksuiseksi kalvoksi. LDPE ja CPE olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja funktionaalisen nesteen tyyppi on esitetty taulukossa XIV:

| Taulukko XIV     |                                           |                |           |                                       |
|------------------|-------------------------------------------|----------------|-----------|---------------------------------------|
| <u>Esim. n:o</u> | <u>Nestetyyppi ja neste</u>               | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Funktionaalisen nesteen tyyppi</u> |
| 282              | 1-dodekanoli                              | 75             | 200       | ---                                   |
| 283              | difenyylieetteri                          | 75             | 200       | PF                                    |
| 284              | difenyylieetteri                          | 50             | 200       | PF                                    |
| 285              | N,N-bis-(2-hydroksietyyli)-<br>taliamiini | 75             | 200       | ---                                   |

Esimerkit 286 ja 287

Valmistettiin homogeeniset, huokoiset polymeerivälituotteet standardimenetelmällä ja kuumentaan 220°C:seen (esimerkki 286) ja 270°C:seen (esimerkki 287) alhaisentiheyden polyetyleni/polypropyleeni-seoksesta (yhtä suuret määrät) ja 75 %:sta N,N-bis-(2-hydroksietyyli)taliamiinia (esimerkki 286) ja alhaisentiheyden polyetyleni/polypropyleeniseoksesta (yhtä suuret määrät) ja 50 %:sta N,N-bis-(2-hydroksietyyli)taliamiinia (esimerkki 287). Molemmat polymeerivälituotteet muodostettiin noin 63,5 mm läpimittaisiksi ja noin 50,8 mm paksuiseksi kappaleiksi. LDPE ja PP olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 288

Valmistettiin homogeenien, huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä ja kuumentaan 200°C:seen 50 %:sta N,N-bis-(2-hydroksietyyli)taliamiinia ja 50 %:sta polypropyleeni/polystyreeniseosta (25 osaa polypropyleenia). Huokoinen polymeerivälituote muodostettiin noin 63,5 mm läpimittaiseksi ja noin 50,8 mm paksuiseksi kappaleeksi. PP ja PS olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkki 289

Valmistettiin homogeeninen, huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä ja kuumentaan 200°C:seen 75 %:sta 1-dodekanolia ja polypropyleeni/kloorattu polyetyleni-seoksesta (50/50). Huokoinen polymeerivälituote muodostettiin noin 63,5 mm läpimittaiseksi ja noin 12,7 mm paksuiseksi kappaleeksi. PP ja CPE olivat samat kuin edellisissä esimerkeissä.

Esimerkit 290-300

Esimerkit 290-300 valaisevat homogeenisten, huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta korkeantiheyden polyetylenistä ja N,N-bis-(2-hydroksietyyli)taliamiinista käyttäen erilaisia polymeeri-yhteensopivia neste-suhteita. Kussakin esimerkissä välituotteet muodostettiin noin 63,5 mm läpimittaisiksi ja noin 50,8 mm paksuisiksi kappaleiksi. HDPE oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XV:

| <u>Taulukko XV</u> |                |            |                                                                   |
|--------------------|----------------|------------|-------------------------------------------------------------------|
| <u>Esim. n:o</u>   | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u> | <u>Huomioita</u>                                                  |
| 290                | 95             | 275        | erittäin heikko; ei kiinteä kokonaisuus; ei voida käsitellä       |
| 291                | 90             | ---        | erittäin rasvainen; neste tihkuu ulos ylempi nesteraja ylitettiin |
| 292                | 80             | 250        | rasvainen                                                         |
| 293                | 75             | 220        | rasvainen                                                         |
| 294                | 70             | 250        | kova kiinteä aine                                                 |
| 295                | 65             | 220        | ---                                                               |
| 296                | 60             | 250        | kova kiinteä aine                                                 |
| 297                | 55             | 220        | ---                                                               |
| 298                | 50             | 240-260    | kova kiinteä aine                                                 |
| 299                | 40             | 260        | kova kiinteä aine                                                 |
| 300                | 30             | 200        | kova kiinteä aine                                                 |

Esimerkin 300 huokoisen polymeerin mikrovalokuva suurennuksella 2000x nähdään kuviossa 19. Tällä suurennuksella eivät solut ole täysin näkyvissä. Kuviota 19 voidaan verrata kuvioon 17 (suurennus 2475x), jossa solujen koko on myös erittäin pieni ja polymeeripitoisuus sama 70 %.

Esimerkit 301-311

Nämä esimerkit valaisevat homogeenisten, huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta alhaisentiheyden polyetyleenistä ja N,N-bis-(2-hydroksietyyli)taliamiinista erilaisilla polymeeri-yhteensopiva neste-suhteilla. Kunkin esimerkin välituote muodostettiin noin 63,5 mm läpimittaiseksi ja noin 12,7 mm paksuiseksi kappaaleeksi. LDPE oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XVI:

| <u>Taulukko XVI</u> |                |            |                                                                    |
|---------------------|----------------|------------|--------------------------------------------------------------------|
| <u>Esim. n:o</u>    | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u> | <u>Huomioita</u>                                                   |
| 301                 | 95             | 275        | erittäin heikko ei kiinteä kokonaisuus; ei voida käsitellä         |
| 302                 | 90             | 240        | erittäin rasvainen; neste tihkuu ulos; ylempi nesteraja ylitettiin |
| 303                 | 80             | 260        | kova kiinteä aine                                                  |
| 304                 | 75             | 210        | kova kiinteä aine                                                  |
| 305                 | 70             | 210        | kova kiinteä aine                                                  |
| 306                 | 66             | 200        | kova kiinteä aine                                                  |
| 307                 | 60             | 280        | kova kiinteä aine                                                  |
| 308                 | 50             | 280-290    | kova kiinteä aine                                                  |
| 309                 | 40             | 285        | kova kiinteä aine                                                  |
| 310                 | 30             | 285        | kova kiinteä aine                                                  |
| 311                 | 20             | 280-300    | kova kiinteä aine                                                  |

Esimerkkien 303, 307 ja 310 mikrovalokuvat nähdään vastaavasti kuvioissa 14-15 (suurennot vastavasti 250x ja 2500x), 16 (suurennot 2500x) ja 17 (suurennot 2475x). Kuvioista nähdään solukoon pieneneminen erittäin suuresta (kuvio 15, 20 % polymeeria) erittäin pieneksi (kuvio 17, 70 %) polymeeria) polymeerin osuuden kasvaessa. Suhteellisen litistyneet soluseinämät 20 % polymeeria sisältävässä esimerkin 303 näytteessä kuviossa 14 ovat samankaltaiset kuin metyyliipenteeni-polymeerissa (kuvio 22). Kuviossa 15 nähdään suurennuksena osa kuviossa 14 nähdystä soluseinämän osasta. Kuviossa 16 voidaan havaita huokoisen polymeerin mikrosolurakenne.



Esimerkit 312-316

Esimerkit 312-316 valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenisia huokoisia polymeeriväli- tuotteita alhaisentiheyden polyetyleenistä ja difenyylieetteristä. Kussakin esimerkissä välituote muodostettiin noin 12,7 mm paksuksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. LDPE oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XVII:

Taulukko XVII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u> | <u>Huomioita</u>                                                     |
|------------------|----------------|------------|----------------------------------------------------------------------|
| 312              | 90             | 185        | erittäin rasvainen; ei kiinteä kokonaisuus; ei voida käsitellä       |
| 313              | 80             | 185        | erittäin rasvainen; nesteen yläraja lähellä, mutta vielä käsiteltävä |
| 314              | 75             | 200        | märkä luja                                                           |
| 315              | 70             | 190-200    | hieman rasvainen                                                     |
| 316              | 60             | 200        | kova kiinteä aine                                                    |

Esimerkit 317-322

Esimerkit 317-321 valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenisia, huokoisia polymeeriväli- tuotteita alhaisentiheyden polyetyleenistä ja 1-heksadekeenistä. Kussakin esimerkissä välituote muodostettiin noin 50,8 mm paksui- seksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. LDPE oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet nähdään taulukossa XVIII:

Taulukko XVIII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u> | <u>Huomioita</u>                   |
|------------------|----------------|-----------|------------------------------------|
| 317              | 90             | 180       | hyvä lujuus                        |
| 318              | 80             | 180       | vähäinen lujuus, voidaan käsitellä |
| 319              | 75             | 200       | vähäinen lujuus, voidaan käsitellä |
| 320              | 70             | 177       | ---                                |
| 321              | 50             | 180       | hyvä lujuus                        |

Esim erkit 322-334

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeeninen, huokoinen polymeeriväli-tuote polypropyleenista ja N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiinista. Kussakin esimerkissä tuote valmistettiin noin 12,7 mm paksuiseksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. Lisäksi valmistettiin kalvoja, kuten taulukosta nähdään. PP oli sama kuin edellisissä esimerkeissä. Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet nähdään taulukossa XIX:

Taulukko XIX

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u> | <u>Huomioita</u> | <u>Ohut kalvo</u> |
|------------------|----------------|------------|------------------|-------------------|
| 322              | 90             | 200        | melko märkä      | kyllä             |
| 323              | 85             | 200        | ---              | ---               |
| 324              | 80             | 200        | vahva            | kyllä             |
| 325              | 75             | 180        | kuiva ja kova    | kyllä             |
| 326              | 70             | 200        | ---              | kyllä             |
| 327              | 65             | 210        | ---              | ---               |
| 328              | 60             | 210        | ---              | kyllä             |
| 329              | 50             | 200        | ---              | kyllä             |
| 330              | 40             | 210        | ---              | kyllä             |
| 331              | 36,8           | 175        | valkea-kiteinen  | ---               |
| 332              | 25             | 180        | ---              | ---               |
| 333              | 20             | 180        | ---              | kyllä             |
| 334              | 15             | 180        | ---              | ---               |

Esimerkkien 322, 326, 328, 330 ja 333 mikrovalokuvat nähdään vastaavasti kuvioissa 6-10 (suurennot vastaavasti 1325x, 1550x, 1620x, 1450x ja 1250x). Selvä lehdistö 10 % polymeeria sisältävässä mikrohuokoisessa polymeerissä, jonka mikrosolurakenne on kuitenkin säilynyt, nähdään kuviossa 6. Näistä kuvioista voidaan havaita solukoon pieneneminen polymeerimäärän kasvaessa. Huolimatta pienestä solukoosta on kussakin näytteessä kuitenkin säilynyt mikrosolurakenne.

#### Esimerkit 335-337

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva neste-suhdetta valmistettaessa homogeenisiä huokoisia polymeerivälituotteita polypropyleenista ja difenyylietteristä. Välituote muodostettiin kussakin esimerkissä noin 12,7 mm paksuiseksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. Lisäksi muodostettiin kalvoja, kuten taulukosta nähdään. PP oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XX:

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Taulukko XX</u> |            |                   |
|------------------|--------------------|------------|-------------------|
|                  | <u>Neste-%</u>     | <u>°C.</u> | <u>Ohut kalvo</u> |
| 335              | 90                 | 200        | kyllä             |
| 336              | 80                 | 200        | kyllä             |
| 337              | 70                 | 200        | kyllä             |

Esimerkkien 335, 336 ja 337 huokoiset polymeerit nähdään mikrovalokuvina kuvioissa 11 (2000x suurennus), 12 (2059x suurennus) ja 13 (1950x suurennus). Kuvioista havaitaan, että polymeeripitoisuuden kasvaessa huokosten koko pienenee. Kuviossa 11 nähdään sileät soluseinämät, kun taas kuvioissa 12 ja 13 solujen välillä on huokosia. Jokaisessa kuviossa voidaan havaita mikrosolurakenne.

#### Esimerkit 338-346

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenisiä huokoisia polymeerivälituotteita styreeni-butadieeni-kumista ja N,N-bis(2-hydroksietyyli)-taliamiinista. Kunkin esimerkin välituote muodostettiin noin 12,7 mm paksuiseksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. Lisäksi valmistettiin kalvoja, kuten taulukosta nähdään. SBR oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XXI:

| <u>Taulukko XXI</u> |                |               |                                   |                   |
|---------------------|----------------|---------------|-----------------------------------|-------------------|
| <u>Esim. n:o</u>    | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u>    | <u>Huomioita</u>                  | <u>Ohut kalvo</u> |
| 338                 | 90             | 200           | heikko, ylempi nesteraja ylitetty | kyllä             |
| 339                 | 80             | 195           | kumimainen                        | kyllä             |
| 340                 | 75             | 195           | kumimainen                        | kyllä             |
| 341                 | 70             | 195           | kumimainen                        | kyllä             |
| 342                 | 60             | 200           | kumimainen                        | kyllä             |
| 343                 | 50             | ei ilmoitettu | kumimainen                        | kyllä             |
| 344                 | 40             | ei ilmoitettu | kumimainen                        | kyllä             |
| 345                 | 30             | ei ilmoitettu | kumimainen                        | kyllä             |
| 346                 | 20             | ei ilmoitettu | kumimainen                        | kyllä             |

Esimerkkien 339 ja 340 styreeni-butadieenikumista valmistetut mikrohuokoiset polymeerit nähdään mikrovalokuvina kuvioissa 20 (suurennus 2550x) ja 21 (suurennus 2575x). Kuvioista nähdään mikrohuokoisten polymeerien mikrosolurakenne. Kuviossa 21 voidaan myös havaita soluseinämillä pallomaista polymeerisaostumia.

#### Esimerkit 347-352

Esimerkit 347-352 valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenisia, huokoisia polymeerivälituotteita styreeni-butadieenikumista ja dekanolista. Kussakin esimerkissä polymeeri muodostettiin noin 12,7 mm paksuiseksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. Lisäksi valmistettiin ohuita kalvoja, kuten taulukosta nähdään. SBR oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet nähdään taulukossa XXII:

Taulukko XXII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u>          | <u>Huomioita</u>                                    | <u>Ohut kalvo</u> |
|------------------|----------------|---------------------|-----------------------------------------------------|-------------------|
| 347              | 90             | ei ilmoit-<br>tettu | ylempi nesteraja<br>ylitetty; ei voida<br>käsitellä | ---               |
| 348              | 80             | 190                 | kumimainen                                          | kyllä             |
| 349              | 70             | 190                 | kumimainen                                          | kyllä             |
| 350              | 60             | 190                 | kumimainen                                          | kyllä             |
| 351              | 50             | 190                 | kumimainen                                          | kyllä             |
| 352              | 40             | ei ilmoitettu       | kumimainen                                          | ---               |

Esimerkit 353-356

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenisia huokoisia polymeerivälituotteita styreeni-butadieeni-kumista ja difenyyliamiinista. Kussakin tapauksessa välituotteet muodostettiin 12,7 mm paksuisiksi ja 63,5 mm läpimittaisiksi kappaleiksi. Käytetty SBR oli sama kuin edellisissä esimerkeissä.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet nähdään taulukossa XXIII:

Taulukko XXIII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>°C.</u>    | <u>Huomioita</u> |
|------------------|----------------|---------------|------------------|
| 353              | 80             | ei ilmoitettu | ---              |
| 354              | 70             | 200-210       | ---              |
| 355              | 60             | 215           | ---              |
| 356              | 50             | 200-210       | ---              |

Esimerkit 357-361

Esimerkit 357-361 valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva neste-suhdetta valmistettaessa homogeenista huokoista polymeerivälituotetta edellisissä esimerkeissä käytetystä "Surlyn"-hartsista ja N,N-bis(hydroksietyyli)taliamiinista. Kussakin tapauksessa välituotteet muodostettiin 12,7 mm paksuisiksi ja 63,5 mm läpimittaisiksi kappaleiksi. Lisäksi valmistettiin ohuita kalvoja, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XXIV:

| <u>Taulukko XXIV</u> |                |               |                   |
|----------------------|----------------|---------------|-------------------|
| <u>Esim. n:o</u>     | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u>     | <u>Ohut kalvo</u> |
| 357                  | 70             | 190-195       | kyllä             |
| 358                  | 60             | 190           | kyllä             |
| 359                  | 50             | ei ilmoitettu | kyllä             |
| 360                  | 40             | ei ilmoitettu | kyllä             |
| 361                  | 30             | ei ilmoitettu | kyllä             |

Esimerkit 362-370

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa edellisissä esimerkeissä käytetystä "Surlyn"-hartsista ja difenyylietteristä homogeenista huokoista polymeerivälituotetta. Välituotteet muodostettiin 12,7 mm paksuisiksi ja 63,5 mm läpimittaisiksi kappaleiksi.

Lisäksi valmistettiin ohuita kalvoja, kuten taulukosta nähdään.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XXV:

| <u>Taulukko XXV</u> |                |               |                   |
|---------------------|----------------|---------------|-------------------|
| <u>Esim. n:o</u>    | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u>     | <u>Ohut kalvo</u> |
| 362                 | 90             | 207           | kyllä             |
| 363                 | 80             | 190           | kyllä             |
| 364                 | 70             | 200           | kyllä             |
| 365                 | 60             | 185           | kyllä             |
| 366                 | 50             | ei ilmoitettu | ---               |
| 367                 | 40             | ei ilmoitettu | ---               |
| 368                 | 30             | ei ilmoitettu | ---               |
| 369                 | 20             | ei ilmoitettu | ---               |
| 370                 | 10             | ei ilmoitettu | ---               |

Esimerkit 371-379

Esimerkit 371-379 valaisevat sopivaa polymeeri-yhteensopiva nestesuhdetta valmistettaessa homogeenista huokoista polymeeria edellisissä esimerkeissä käytetystä "Surlyn"-hartsista ja dibutyylifitalaatista. Välituotteet muodostettiin 12,7 mm paksuisiksi ja 63,5 mm läpimittaisiksi kappaleiksi.

Valmistuksen yksityiskohdat ja fysikaaliset ominaisuudet on esitetty taulukossa XXVI:

| <u>Taulukko XXVI</u> |                |               |                  |
|----------------------|----------------|---------------|------------------|
| <u>Esim. n:o</u>     | <u>Neste-%</u> | <u>°C</u>     | <u>Huomioita</u> |
| 371                  | 90             | 220           | ---              |
| 372                  | 80             | 208           | ---              |
| 373                  | 70             | 195           | ---              |
| 374                  | 60             | 200           | ---              |
| 375                  | 50             | 200           | ---              |
| 376                  | 40             | ei ilmoitettu | ---              |
| 377                  | 30             | ei ilmoitettu | ---              |
| 378                  | 20             | ei ilmoitettu | ---              |
| 379                  | 10             | ei ilmoitettu | ---              |

Esimerkit 380-384

Esimerkeissä 380-384 on kuvattu joidenkin ennestään tunnettujen koostumusten valmistus. Niissä osoitetaan, että saaduilla koostumuksilla on erilainen fysikaalinen rakenne kuin esillä olevan keksinnön koostumuksilla.

Esimerkki 380

Huokoinen polymeeri valmistettiin US-patentin 3 378 507 esimerkin 1 menetelmällä, jota oli muunnettu siten, että saatiin tuote, joka oli jotakuinkin fysikaalisesti koossapysyvä. Menetelmässä käytettiin natrium-bis(2-etyyliheksyyli)sulfosukkinaatin sijasta saippuaa vesiliukoisena anionisena pinta-aktiivisena aineena.

Sisäisesti kuumennettavassa Brabender-Plasti-Corder-sekoitajassa sekoitettiin koneen lämpötilassa noin 177°C 33,5 paino-osaa LD 606 polyetyyleeniä (Exxon Chemical Corporation) 66,7 osaa ja kookossaippuahiutaleita, kunnes saatiin homogeeninen seos. Tämä seos muottipuristettiin 0,51 mm paksuiseksi kappaleeksi käyttäen kumityypistä muottia sisämitoiltaan 63,5 x 127 mm noin 177°C:n

lämpötilassa paineella 248 MPa. Saatua näytettä pestiin jatkuvasti noin 3 vrk hitaasti virtaavassa vesijohtovedessä ja sen jälkeen pitämällä aina noin tunnin ajan tislatussa vedessä kaikkiaan 8 kertaa. Saadussa näytteessä oli vielä jonkin verran saippuaa, ja sen käsittelyominaisuudet olivat huonot.

Kuvioissa 47 ja 48 on esimerkin 380 tuotteesta suurennuksilla 195x ja 2000x mikrovalokuvat. Niistä nähdään, että tuote on suhteellisen epähomogeeninen rakenteeltaan, eikä siinä ole selviä soluonkaloita eikä niitä yhdistäviä huokosia.

#### Esimerkki 381

Huokoinen polymeeri valmistettiin US-patentin 3 378 507 esimerkin 2, näytteen D mukaan, jolloin menetelmää muunnettiin sellaiseksi, että saadulla tuotteella oli sellainen lujuus, että sitä voitiin käsitellä.

Sisäisesti kuumennettavassa Brabender-Plasti-Corder-sekoittajassa sekoitettiin koneen lämpötilassa noin 177°C 75 osaa kookos-saippuahiutaleita ja 25 osaa LD 606 polyetyleenä (Exxon Chemical Corporation), kunnes saatiin homogeeninen seos. Saatu materiaali ruiskupuristettiin yhden-unssin Watson-Stillman ruiskupuristuskoneella, jonka muottiaukon läpimitta oli 50,8 mm ja syvyys 0,5 mm. Saatua näytettä pestiin noin 3 vrk hitaasti virtaavassa vesijohtovedessä ja sen jälkeen pitämällä aina noin tunnin ajan tislatussa vedessä kaikkiaan 8 kertaa. Saadut näytteet sisälsivät vielä jonkin verran saippuaa.

Kuvioissa 45 ja 46 on esimerkin 381 tuotteesta suurennuksilla 240x ja 2400x mikrovalokuvat. Tämän esimerkin tuotteella ei ole samaa tyypillistä solurakennetta kuin keksinnön mukaisilla tuotteilla, kuten mikrovalokuvista voidaan nähdä.

#### Esimerkki 382

Valmistettiin huokoinen polymeeri US-patentin 3 378 507 esimerkin 3, näytteen A mukaan.

Sisäisesti kuumennettavassa Brabender-Plasti-Corder-sekoittajassa sekoitettiin 25 osaa polypropyleenia (Novamont Corporation type F300 8N19) ja 75 osaa kookossaippuahiutaleita koneen lämpötilassa noin 166°C, kunnes saatiin homogeeninen seos. Materiaali muottipuristettiin käyttäen kumityypistä muotia. Saadun näytteen lujuus oli sangen huono. Osaa näytteestä pestiin jatkuvasti 3 vrk.



hitaasti virtaavassa vesijohtovedessä ja senjälkeen pitämällä aina noin tunnin ajan tislatussa vedessä kaikkiaan 8 kertaa. Pestyn tuotteen käsiteltävyys oli erittäin huono.

Kuvioissa 51 ja 52 on esimerkin 382 tuotteesta suurennuksilla 206x ja 2000x mikrovalokuvat. Mikrovalokuvista nähdään, ettei tuotteella ole esillä olevan keksinnön tuotteiden solurakennetta.

#### Esimerkki 383

US-patentin 3 378 507 esimerkin 3, näyte A, menetelmää muunnettiin sellaisen tuotteen saamiseksi, jolla on parempi lujuus.

Avoimessa 2-telaisessa kumimyllyssä (Bolling Company) sekoitettiin noin 10 minuutin ajan noin 177°C:ssa 25 osaa polypropyleenia (Novamant Corporation type 300 N19) ja 75 osaa kookossaippua-hiutaleita, kunnes saatiin homogeeninen seos. Tuote ruiskupuristettiin yhden-unssin Watson-Stillman ruiskupuristuskoneella, jonka muottiaukon läpimitta oli 50,8 mm ja syvyys 0,5 mm. Saatua näytettä pestiin jatkuvasti noin 3 vrk hitaasti virtaavassa vesijohtovedessä ja senjälkeen pitämällä aina noin tunnin ajan tislatussa vedessä kaikkiaan 8 kertaa. Saatua näyte sisälsi vielä jonkin verran saippuaa. Näyte oli vahvempi kuin esimerkin 382 näyte.

Kuvioissa 49 ja 50 nähdään esimerkin 383 tuotteen mikrovalokuvat suurennuksilla 195x ja 2000x. Mikrovalokuvissa nähtävät epä-säännölliset muodot eroavat selvästi esillä olevan keksinnön tuotteiden rakenteista.

#### Esimerkki 384

Valmistettiin huokoinen polymeeri US-patentin 3 310 505 esimerkin II menetelmällä, jota muunnettiin ainesten homogeenisemmän seoksen saamiseksi.

Sisäisesti kuumennetussa Brabender-Plasti-Corder-sekoittajassa sekoitettiin yhteen koneen lämpötilassa noin 177°C:ssa noin 10 minuutin ajan 40 osaa LD 606 polyetyleeniä (Exxon Chemical Corporation) ja 60 osaa polymetyylimetakrylaattia (Rohm and Haas Corporation), kunnes saatiin homogeeninen seos. Materiaalia valssattiin sitten kylmävalsseilla ja muottipuristettiin senjälkeen 30 tonnin paineella noin 10 minuutin ajan käyttäen kuumennettua 102 mm läpimittaista pyöreätä suulaketta, jonka syvyys oli 0,5 mm. Saatua koostumusta uutettiin 48 tuntia asetonilla suuressa Soxlet-uuttolaitteessa.

Kuviot 53 ja 54 ovat mikrovalokuvia esimerkin 384 tuotteesta suurennuksilla 205x ja 2000x. Mikrovalokuvissa näkyvä epätasalaatuinen rakenne eroaa selvästi esillä olevan keksinnön tuotteiden tasaisesta rakenteesta.

Esimerkkien 225 ja 358 fysikaaliset ominaisuudet

Kvantitatiivisen kuvan saamiseksi esillä olevalla keksinnöllä saavutettavasta homogeenisesta rakenteesta analysoitiin keksinnön mukaisia näytteitä ja tiettyjä tekniikan tasoa edustavia näytteitä Aminco elohopea-porosimetrillä. Kuvioissa 30 ja 31 on esitetty elohopeantunkeutumiskäyrät esimerkin 225 12,7 mm kappaleelle, joka oli valmistettu 25 %:sta polypropyleenia ja 75 %:sta N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiinia, ja kuviossa 32 on elohopeantunkeutumiskäyrä esimerkin 225 152,4 mm kappaleelle. Kaikki elohopeantunkeutumiskäyrät ovat puolilogaritmisella asteikolla, jolloin yhtä suuret huokoskoot ovat logaritmisella asteikolla abskissalla. Kuvioissa 30-32 näkyy esillä olevan keksinnön koostumusten tyypillinen kapea-alainen huokoskokojakautuma. Määrittelyksistä ilmeni, että esimerkin 225 12,7 mm:n näytteessä oli noin 76 %:n tyhjätila ja noin 0,5  $\mu$ m keskimääräinen huokoskoko, ja 152,4 mm kappaleella oli noin 72 %:n tyhjätila ja noin 0,6  $\mu$ m keskimääräinen huokoskoko.

Kuviossa 33 on elohopeantunkeutumiskäyrä esimerkin 358 tuotteelle, joka oli valmistettu 40 %:sta polypropyleenia ja 60 %:sta N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiinia. Kuvioista 33 nähdään, että näytteellä on tyypillinen kapea-alainen huokoskokojakautuma. Määrittelyksestä ilmeni, että tyhjätila oli noin 60 % ja keskimääräinen huokoskoko noin 0,15  $\mu$ m.

Voidaan helposti huomata, että keksinnön mukaisilla koostumuksilla on sellainen huokoskokojakautuma, että vähintään 80 % koostumuksessa olevista huokosista on elohopeantunkeutumiskäyrän abskissan 1/10 alueella. Koostumuksen huokoskokojakautumaa voidaan siten pitää kapea-alaisena.

Tekniikan tasoa edustavien kaupallisten koostumusten fysikaaliset ominaisuudet

#### Esimerkki 358

Tämän esimerkin koostumus on kaupallisesti saatavaa Celgard 3501 mikrohuokoista polypropyleenia, tuottaja Celanese. Kuviossa 34 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään huokoskoon jakautuneen laajalti alueelle 70-0,3  $\mu$ m. Näytteen

tyhjätilaksi määritettiin 35 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 0,15  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 386

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava A-20 mikrohuokoinen polyvinyylidikloridi, valmistaja Amerace. Kuviossa 35 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään erittäin laaja-alainen huokoskokojakautuma. Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 75 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 0,16  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 387

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava A-30 mikrohuokoinen polyvinyylidikloridi, valmistaja Amerace. Kuviossa 36 nähdään näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, joka osoittaa erittäin laaja-alaista huokoskokojakautumaa. Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 80 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 0,2  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 388

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava Porex mikrohuokoinen polypropyleeni. Kuviossa 37 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään erittäin laaja, erittäin pienten solujen jakautuma sekä erittäin suurien solujen jakautuma. Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 12 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 1  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 389

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava Millipore BDWP 29300 mikrohuokoinen polyvinyylidikloridi. Kuviossa 38 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään suhteellisen kapea-alainen, alueella 0,5-2  $\mu\text{m}$  oleva huokoskokojakautuma sekä suuri määrä soluja, joiden koko on alle 0,5  $\mu\text{m}$ . Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 72 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 1,5  $\mu\text{m}$ .

#### Esimerkki 390

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava Metricel TCM-200 mikrohuokoinen selluloosatriasettaatti, valmistaja Gelman. Kuviossa 39 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään suhteellisen laaja-alainen huokoskokojakautumaa aina 0,1  $\mu\text{m}$ :iin asti. Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 82 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 0,2  $\mu\text{m}$ .

Esimerkki 391

Tämän esimerkin näyte oli kaupallisesti saatava Acropor WA mikrohuokoinen akryylinitriili-polyvinyylidikloridi-kopolymeeri, valmistaja Gelman. Kuviossa 40 on näytteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään suhteellisen laaja-alainen huokoskokojakautuma. Näytteen tyhjätilaksi määritettiin noin 64 % ja keskimääräiseksi huokoskooksi noin 1,5  $\mu\text{m}$ .

Tekniikan tasoa edustavien koostumusten fysikaaliset ominaisuudetEsimerkit 380-384

Tekniikan tasoa edustavien esimerkkien 380-384 tuotteiden elohopeantunkeutumiskäyrät määritettiin. Ne on esitetty kuvioissa 41-43, ja niistä nähdään, että esimerkkien 381, 380 ja 383 tuotteilla on laaja-alainen huokoskokojakautuma. Kuviossa 44 on esimerkin 384 tuotteen elohopeantunkeutumiskäyrä, josta nähdään, että alueella 45-80  $\mu\text{m}$  on suuri määrä huokosia, lisäksi näytteissä on joukko erittäin pieniä huokosia. Esimerkkien 380, 381, 383 ja 384 tuotteilla saatiin vastaavasti tyhjätilaksi noin 54, 46, 54 ja 29 % ja vastaavasti huokoskooksi noin 0,8, 1,1, 0,56 ja 70  $\mu\text{m}$ .

Esimerkit 392-399

Nämä esimerkit valaisevat sopivaa polymeeri/yhteensopivanestesuhdetta valmistettaessa standardimenetelmällä homogeenisia huokoisia polymeerivälituotteita polymetyylimetakrylaatista ja 1,4-butaanidiolista. Välituote muodostettiin noin 12,7 mm paksuiseksi ja noin 63,5 mm läpimittaiseksi kappaleeksi. Polymetyylimetakrylaatti oli Rohm and Haas'in tuottama Plexiglas Acrylic Plastic Molding Powder, lot number 386491. Valmistuksen yksityiskohdat nähdään taulukossa XXVII:

Taulukko XXVII

| <u>Esimerkki n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>Lämpötila °C</u> |
|----------------------|----------------|---------------------|
| 392                  | 90             | 215                 |
| 393                  | 85             | 225                 |
| 394                  | 80             | 225                 |
| 395                  | 70             | 210                 |
| 396                  | 60             | 229                 |
| 397                  | 50             | 230                 |
| 398                  | 40             | 229                 |
| 399                  | 30             | 225                 |

1,4-butaanidioli poistettiin esimerkin 395 tuotteesta, jolloin saatiin esillä olevan keksinnön mukainen solumainen rakenne, kuten kuviossa 61 olevasta mikrovalokuvasta suurennuksella 5000x nähdään. Esimerkissä 394 esitetyn polymeeri/nestekoostumuksen omaava systeemi jäähdytettiin myös nopeudella 4000°C/min. Tuloksena oli edelleen esillä olevan keksinnön mukainen solumainen rakenne.

#### Esimerkki 400

30 %:sta polymetyylimetakrylaattia (sama kuin edellisissä esimerkeissä) ja 70 %:sta lauriinihappoa valmistettiin standardimenetelmällä kuumentamalla 175°C:seen ja jäähdyttämällä huokoinen polymeerivälituote. Saadusta välituotteesta poistettiin lauriinihappo, jolloin saatiin esillä olevan keksinnön mukainen mikrohuokoinen solumainen rakenne.

#### Esimerkki 401

30 %:sta Nylon 11 (Aldrich Chemical Company) ja 70 %:sta etyleenikarbonaattia valmistettiin huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä kuumentamalla 218°C:seen ja jäähdyttämällä sitten saatu liuos. Etyleenikarbonaatti poistettiin välituotteesta. Saadulla mikrohuokoisella polymeerillä oli keksinnön mukainen solumainen rakenne.

#### Esimerkki 402

30 %:sta Nylon 11 (sama kuin edellisessä esimerkissä) ja 70 %:sta 1,2-propyleenikarbonaattia valmistettiin huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä kuumentamalla 215°C:seen ja sitten jäähdyttämällä saatu liuos. Propyleenikarbonaatti poistettiin välituotteesta. Saadulla mikrohuokoisella polymeerillä oli keksinnön mukainen solumainen rakenne.

Esimerkit 403-422

Esimerkit 403-422 valaisevat huokoisten polymeerivälituotteiden valmistusta polymeeri/neste-systeemeistä, jotka sisältävät erilaisia määriä Nylon 11 (sama kuin edellisissä esimerkeissä) ja tetrametyleenisulfonia, tuottaja Shell, valmistenimi Sulfone W, ja noin 2,5 % vettä. Eri polymeeri/neste-suhteilla valmistetut näytteet jäädytettiin eri nopeuksilla ja erilaisista liuotuslämpötiloista, jotka on esitetty taulukossa XXVIII, josta myös ilmenee, että yleensä kasvavilla jäähtymisnopeuksilla ja kasvavilla polymeeripitoisuuksilla polymeerin solukoko pienenee.

Taulukko XXVIII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>Neste-%</u> | <u>T °C.</u> | <u>Jäähtymisnopeus<br/>°C/min.</u> | <u>Solun koko<br/>(<math>\mu</math>m)</u> |
|------------------|----------------|--------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| 403              | 90             | 195          | 20                                 | 10                                        |
| 404              | 80             | 198          | 5                                  | 15                                        |
| 405              | 80             | 198          | 20                                 | 14                                        |
| 406              | 80             | 198          | 40                                 | 9                                         |
| 407              | 80             | 198          | 80                                 | 5.5                                       |
| 408              | 70             | 200          | 5                                  | 11                                        |
| 409              | 70             | 200          | 20                                 | 5                                         |
| 410              | 70             | 200          | 40                                 | 6.5                                       |
| 411              | 70             | 200          | 80                                 | 6.5                                       |
| 412              | 60             | 205          | 5                                  | 5.                                        |
| 413              | 60             | 205          | 20                                 | 4.5                                       |
| 414              | 60             | 205          | 40                                 | 4                                         |
| 415              | 60             | 205          | 80                                 | 3.5                                       |
| 416              | 50             | 210          | 20                                 | 3                                         |
| 417              | 50             | 210          | 40                                 | 1.5                                       |
| 418              | 50             | 210          | 80                                 | 2                                         |
| 419              | 60             | 212          | 20                                 | ---                                       |
| 420              | 70             | 215          | 20                                 | ---                                       |
| 421              | 80             | 217          | 20                                 | ---                                       |
| 422              | 90             | 220          | 20                                 | ---                                       |

Edellä olevasta taulukosta voidaan myös nähdä, että neste pitoisuuksilla 40-10 % ei tuloksena ole näkyvää huokoisuutta systeemissä, joka jäähdytetään  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Tällainen tulos oli täysin odotettavissa, kun katsotaan kuviossa 62 esitettyä Nylon 11/tetrameytleenisulfoni-sulamiskäyrää eri pitoisuuksilla sekä kiteytymiskäyriä eri jäähtymisnopeuksilla. Kuvioista 62 nähdään, että jäähtymisnopeudella  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  systeemi, joka sisältää 40 % nestettä, ei ole kiteytymiskäyrän olennaisesti tasaisella osalla, jolla sen odotetaan muodostavan halutun mikrohuokoisen rakenteen. Kuviossa 63 on 2000x suurennuksella esimerkin 409 tuote, jolla on sama tyypillinen solurakenne kuin esimerkkien 403-418 näytteillä.

#### Esimerkki 423

30 %:sta Lexan polykarbonaattia (General Electric) ja 70 %:sta mentolia valmistettiin huokoinen polymeerivälituote standardimenetelmällä kuumentamalla  $206^{\circ}\text{C}$ :seen ja jäädyttämällä. Mentoli uutettiin pois, ja saatu solumainen mikrohuokoinen rakenne nähdään kuviossa 64, jossa on tämän esimerkin tuotteen mikrovalokuva 2000x suurennuksena.

#### Esimerkki 424

Tämä esimerkki valaisee esillä olevan keksinnön mikrohuokoisen rakenteen muodostumista poly-2,6-dimetyyli-1,4-fenyleenioksidista, josta yleensä käytetään nimitystä polyfenyleenioksidi, tuottaja Scientific Polymer Product. Homogeeninen mikrohuokoinen polymeerivälituote valmistettiin standardimenetelmällä 30 %:sta polyfenyleenioksidia ja 70 %:sta N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiaania, jotka kuumennettiin liuotuslämpötilaan  $275^{\circ}\text{C}$ . Neste poistettiin välituotteesta ja tulokseksi saatiin keksinnön mukainen solumainen rakenne, kuten kuvioista 65, joka on tämän esimerkin 2000x suurennuksella otettu mikrovalokuva, nähdään.

#### Esimerkki 425

Tämä esimerkki valaisee keksinnön mukaisen ei-solumaisen tuotteen valmistusta jäädyttämällä 40 % polypropyleenia (sama kuin edellisissä esimerkeissä) ja 60 % dibutyylitalaattia sisältävä homogeeninen seos. Liuos suulakepuristettiin noin 0,25 mm paksuisena jäähdytetylle nauhalle ja jäähtymisnopeus oli yli  $2400^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Ennen liuoksen puristamista nauhalle nauhan pinnalle levitettiin dispergointiainetta. Saadusta kalvosta poistettiin neste, jolloin

saatiin ei-solumainen mikrohuokoinen tuote, jonka mikrovalokuva nähdään 2000x suurennuksena kuviossa 66.

#### Esimerkki 426

Tässä esimerkissä valaistaan keksinnön mukaisen ei-solumaisen tuotteen valmistusta jäähdyttämällä samalla tavalla kuin esimerkissä 425 homogeeninen liuos, joka sisältää 25 % polypropyleeniä (sama kuin edellisissä esimerkeissä) ja 75 % N,N-bis(2-hydroksietyyli)taliamiinia. Saadusta kalvosta poistettiin neste, ja tuloksena oli ei-solumainen mikrohuokoinen tuote, jonka mikrovalokuva suurennuksella 2000x nähdään kuviossa 67.

Esimerkkien 425 ja 426 tuotteet analysoitiin elohopean tunkeutumisporsimetrillä, ja niiden elohopeantunkeutumiskäyrät nähdään kuvioissa 68 ja 69. Näistä ilmenee, että molemmilla tuotteilla on kapea-alainen huokoskokojakautuma, mutta esimerkin 426 tuotteella on paljon kapea-alaisempi huokoskokojakautuma kuin esimerkin 425 tuotteella. Esimerkin 425 tuotteen laskettu S-arvo on 24,4, kun taas esimerkin 425 tuotteen laskettu S-arvo on vain 8,8. Esimerkin 425 tuotteen keskimääräinen huokoskoko on kuitenkin erittäin pieni, nim. 0,096  $\mu$ m, kun taas esimerkin 426 tuotteen keskimääräinen huokoskoko on 0,589  $\mu$ m.

Esillä olevan keksinnön solumaisten koostumusten ainutlaatuisuuden kvantitatiiviseksi osoittamiseksi valmistettiin joukko tällaisia mikrohuokoisia tuotteita standardimenetelmillä. Valmistuksen yksityiskohdat on koottu esimerkkeinä 427-457 taulukkoon XXIX. Näiden esimerkkien tuotteista analysoitiin elohopeantunkeutumisen perusteella keskimääräinen huokosen läpimitta ja S-arvo ja elektronimikroskooppisesti keskimääräinen solunkoko ja S. Näiden analyysien tulokset on koottu taulukkoon XXX.

Taulukko XXIX

| Esim.n:o | Polymeeri      | Neste                                   | Tyhjättila,<br>% | Liutuslämpötilä, °C |
|----------|----------------|-----------------------------------------|------------------|---------------------|
| 427      | polypropyleeni | N,N-bis(2-hydroksyyli-etyyli)taliamiini | 75               | 180                 |
| 428      | polypropyleeni | N,N-bis(2-hydroksyyli-etyyli)taliamiini | 60               | 210                 |
| 429      | polypropyleeni | difenyylieetteri                        | 90               | 200                 |
| 430      | polypropyleeni | difenyylieetteri                        | 80               | 200                 |
| 431      | polypropyleeni | difenyylieetteri                        | 70               | 200                 |
| 432      | polypropyleeni | 1,8-diamino-oktaani                     | 70               | 180                 |
| 433      | polypropyleeni | fenyylisalisylaatti                     | 70               | 240                 |



## Taulukko XXIX (jatkoa)

| Esim. n:o | Polymeeri                         | Neste                                    | Tyhjätila, Liuotuslämpö- |         |
|-----------|-----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|---------|
|           |                                   |                                          | %                        | tila °C |
| 434       | polypropyleeni                    | 4-bromidifenyylietteri                   | 70                       | 200     |
| 435       | polypropyleeni                    | tetrabromietaani                         | 90                       | 180     |
| 436       | polypropyleeni                    | N-oktyylidietanoliamiini                 | 75                       | ---     |
| 437       | polypropyleeni                    | N-heksyylidietanoliamiini                | 75                       | 260     |
| 438       | polypropyleeni                    | salisyylialdehydi                        | 70                       | 185     |
| 439       | alhaisen tiheyden<br>polyetylenei | dibutyylisebakaatti                      | 70                       | 238     |
| 442       | alhaisen tiheyden<br>polyetylenei | Phosclere EC-53                          | 70                       | 191     |
| 443       | alhaisen tiheyden<br>polyetylenei | dikapryyliadipaatti                      | 70                       | 204     |
| 444       | alhaisen tiheyden<br>polyetylenei | di-iso-oktyylliftalaatti                 | 70                       | 204     |
| 445       | alhaisen tiheyden<br>polyetylenei | dibutyylliftalaatti                      | 70                       | 290     |
| 446       | korkeanttiheyden                  | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-<br>taliamiini | 80                       | 250     |
| 447       | polystyreeni                      | 1-dodekanoli                             | 75                       | 220     |
| 448       | polystyreeni                      | 1,3-bis(4-piperidiini)-<br>propaani      | 70                       | 186     |
| 449       | polystyreeni                      | difenyyliamiini                          | 70                       | 235     |
| 450       | polystyreeni                      | N-heksyylidietanoliamiini                | 75                       | 260     |
| 451       | polystyreeni                      | Phosclere P315C                          | 70                       | 270     |
| 452       | polymetyylimetakry-<br>laatti     | 1,4-butaanidioli                         | 70                       | ---     |
| 453       | polymetyylimetakry-<br>laatti     | 1,4-butaanidioli                         | 85                       | ---     |
| 454       | Surlyn                            | difenyylietteri                          | 70                       | 185-207 |
| 455       | Surlyn                            | dibutyylliftalaatti                      | 70                       | 195     |
| 456       | Noryl                             | N,N-bis(2-hydroksietyyli)-<br>taliamiini | 75                       | 250     |
| 457       | Nylon 11                          | etyleenikarbonaatti                      | 70                       | ---     |

| <u>Esim. n:o</u> | <u>C</u> | <u>P</u> | <u>C/P</u> | <u>S</u> | <u>log C/P</u> | <u>log S/C</u> |
|------------------|----------|----------|------------|----------|----------------|----------------|
| 427              | 5.0      | 0.520    | 9.6        | 2.86     | 0.982          | -0.243         |
| 428              | 3.18     | 0.112    | 28.4       | 5.0      | 1.45           | 0.197          |
| 429              | 22.5     | 11.6     | 1.94       | 4.52     | 0.288          | -0.697         |
| 430              | 6.49     | 0.285    | 22.8       | 27.1     | 1.36           | 0.621          |
| 431              | 6.72     | 0.136    | 49.4       | 7.01     | 1.69           | 0.0183         |
| 432              | 13.0     | 0.498    | 26.1       | 2.36     | 1.42           | -0.741         |
| 433              | 13.8     | 0.272    | 50.7       | 4.29     | 1.71           | -0.507         |
| 434              | 3.35     | 0.137    | 24.5       | 5.25     | 1.39           | 0.195          |
| 435              | 15.4     | 0.804    | 19.2       | 5.13     | 1.28           | -0.477         |
| 436              | 16.6     | 0.850    | 19.5       | 2.52     | 1.29           | -0.819         |
| 437              | 20.0     | 0.631    | 31.7       | 2.51     | 1.50           | -0.901         |
| 438              | 7.9      | 0.105    | 75.2       | 3.22     | 1.88           | -0.390         |
| 439              | 7.5      | 1.16     | 6.47       | 8.62     | 0.811          | 0.0604         |
| 440              | 6.8      | 1.00     | 6.8        | 3.53     | 0.833          | 0.285          |
| 441              | 5.85     | 0.636    | 9.20       | 6.07     | 0.964          | 0.0160         |
| 442              | 3.40     | 0.512    | 6.64       | 5.30     | 0.822          | 0.193          |
| 443              | 5.0      | 0.871    | 5.74       | 8.21     | 0.759          | 0.215          |
| 444              | 4.75     | 0.631    | 7.53       | 3.54     | 0.877          | -0.128         |
| 445              | 7.8      | 1.18     | 6.61       | 3.82     | 0.820          | -0.310         |
| 446              | 34.5     | 0.696    | 49.6       | 4.34     | 1.70           | -0.900         |
| 447              | 28.2     | 1.88     | 15.0       | 3.40     | 1.18           | -0.919         |
| 448              | 1.08     | 0.0737   | 14.7       | 2.87     | 1.17           | 0.424          |
| 449              | 6.65     | 0.631    | 10.5       | 63.5     | 1.02           | 0.980          |
| 450              | 7.4      | 0.164    | 45.1       | 3.74     | 1.65           | -0.296         |
| 451              | 1.4      | 0.151    | 9.27       | 2.26     | 0.967          | 0.208          |
| 452              | 9.2      | 0.201    | 45.8       | 3.68     | 1.66           | -0.398         |
| 453              | 114      | 10.3     | 11.1       | 5.19     | 1.05           | -1.34          |
| 454              | 6.8      | 0.631    | 10.8       | 2.13     | 1.03           | -0.504         |

Taulukko XXX (jatkoa)

| <u>Esim.n:o</u> | <u>C</u> | <u>P</u> | <u>C/P</u> | <u>S</u> | <u>log C/P</u> | <u>log S/C</u> |
|-----------------|----------|----------|------------|----------|----------------|----------------|
| 455             | 5.6      | 0.769    | 7.28       | 2.09     | 0.862          | -0.428         |
| 456             | 19.0     | 0.179    | 106        | 2.74     | 2.03           | -0.841         |
| 457             | 5.8      | 0.372    | 15.6       | 7.56     | 1.19           | 0.112          |

Taulukko XXXI

| <u>Esim.n:o</u> | <u>Tunnettu tuote</u> | <u>Polymeerityyppi</u> |
|-----------------|-----------------------|------------------------|
| 458             | Celgard 3501          | polypropyleeni         |
| 459             | Amerace A-30          | polyvinyylikloridi     |
| 460             | Porex                 | polypropyleeni         |
| 461             | Millipore EG          | selluloosajohdannainen |
| 462             | Metrical GA-8         | selluloosajohdannainen |
| 463             | Sartorius SM 12807    | polyvinyylikloridi     |
| 464             | Millipore HAWP        | selluloosajohdannainen |
| 465             | Millipore G5WP 04700  | selluloosajohdannainen |
| 466             | Millipore VMWP 04700  | selluloosajohdannainen |
| 467             | Amicon 5UM05          | selluloosajohdannainen |
| 468             | Celgard 2400          | polypropyleeni         |
| 469             | Millipore SMWP 04700  | polyvinyylikloridi     |
| 470             | Celgard 2400          | polypropyleeni         |
| 471             | Esimerkin 381 tuote   | polyetylenei           |
| 472             | Esimerkin 380 tuote   | polyetylenei           |
| 473             | Esimerkin 383 tuote   | polypropyleeni         |
| 474             | Esimerkin 384 tuote   | polyetylenei           |

Taulukko XXXII

| <u>Esim. n:o</u> | <u>C</u> | <u>S</u> | <u>log S/C</u> |
|------------------|----------|----------|----------------|
| 458              | 0.04*    | 2.32     | 1.76           |
| 459              | 0.3      | 138      | 2.66           |
| 460              | 186      | 2.41     | -1.89          |
| 461              | 0.2*     | 26.3     | 1.85           |
| 462              | 0.2*     | 9.14     | 1.66           |
| 463              | 0.2*     | 31.5     | 2.2            |
| 464              | 0.8*     | 2.94     | 0.565          |
| 465              | 0.22*    | 1.64     | 0.872          |
| 466              | 0.05*    | 5.37     | 2.03           |
| 467              | 2.10**   | 61.8     | 1.79           |
| 468              | 0.02*    | 5.08     | 2.40           |
| 469              | 5*       | 1.55     | -0.509         |
| 470              | 0.04*    | 5.64     | 2.15           |
| 471              | 1.1**    | 11.5     | 1.019          |
| 472              | 0.8**    | 17.5     | 1.34           |
| 473              | 0.56     | 16.8     | 1.477          |
| 474              | 70       | 1.34     | -1.718         |

---

\* Valmistajan tuoteselosteesta

\*\* Elohopean tunkeutumisen perusteella

Taulukkojen XXIX-XXXII lukujen perusteella on kuviossa 70 graafisesti esitettyinä log S/V:n riippuvuus log C/P:stä. Kuvion 70 perusteella voidaan määritellä keksinnön mukainen solumainen rakenne sellaiseksi, jonka log C/P on noin 0,2 - noin 2,4 ja log S/C noin -1,4 - noin 1,0 ja tavallisemmin sellaiseksi, jolla log C/P on noin 0,6 - 2,2 ja log S/C on noin -0,6 - noin 0,4.

Tässä keksinnössä on esitetty helppo menetelmä mikrohuokoisten polymeerien valmistamiseksi eri paksuisina ja muotoisina kappaleina mistä tahansa synteettisestä kestopuovista. Mikrohuokoisella polymeerillä voi olla ainutlaatuinen mikrosoluinen konfiguraatio, ja joka tapauksessa sille on tunnusomaista suhteellisen kapea-alainen huokosläpimittajakautuma. Tällainen rakenne muodostetaan valitsemalla ensin neste, joka on yhteensopiva polymeerin kanssa, so. muodostaa homogeenisen liuoksen polymeerin kanssa ja voidaan poistaa polymeerista jäähtymisen jälkeen, ja sitten valitsemalla nestemäärä ja suorittamalla liuoksen jäähdyttäminen sellaisella tavalla, että tulokseksi saadaan haluttu mikrohuokoinen konfiguraatio.

Keksinnössä esitetään myös mikrohuokoiset polymeerituotteet, jotka sisältävät suhteellisen suuria määriä funktionaalisesti vaikuttavia nesteitä, kuten polymeerilisäaineita, ja jotka käyttäytyvät kiinteän aineen tavoin. Näitä tuotteita voidaan käyttää hyväksi moniin eri tarkoituksiin, kuten esimerkiksi perusseosten valmistukseen.

## Patenttivaatimukset

1. Mikrohuokoinen, ei-solumainen kappale, joka koostuu termoplastisesta polymeeristä, joka on olefiininen polymeeri, kondensaatiopolymeeri tai hapetuspolymeeri tai niiden seos, t u n n e t t u siitä, että sen keskimääräinen huokoskoko on noin  $0,1-5\ \mu\text{m}$ , rakenne on isotrooppinen ja terävyystekijä  $S$  on  $1-30$ , jolloin  $S$  määritetään elohopeatunkeutumiskäyrän analyysin avulla ja määritellään sen paineen, jolla  $85\ \%$  elohopeasta tunkeutuu, ja sen paineen jolla  $15\ \%$  elohopeasta tunkeutuu, välisenä suhteena.

2. Mikrohuokoinen, solumainen kappale, joka koostuu termoplastisesta polymeeristä, joka on olefiininen polymeeri, kondensaatiopolymeeri tai hapetuspolymeeri tai niiden seos, t u n n e t t u siitä, että sillä on isotrooppinen rakenne ja useita pallomaisia soluja, joiden keskimääräinen halkaisija  $C$  on  $0,5 - 100\ \mu\text{m}$  ja jotka ovat tasaisesti jakautuneet kautta koko rakenteen, jolloin viereiset solut ovat sitoutuneet toisiinsa huokosten välityksellä, joiden halkaisija  $P$  on pienempi kuin solujen halkaisija, että kappaleen terävyystekijä  $S$  on  $1-30$ , ja että keskimääräisen solukoon ja keskimääräisen huokoshalkaisijan välinen suhde  $C/P$  on välillä  $2:1$  ja  $200:1$  ja  $\log C/P$  on  $0,2-2,4$  ja  $\log S/C$  on  $1,4-1$ .

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen mikrohuokoinen, solumainen kappale, t u n n e t t u siitä, että keksimääräinen soluhalkaisija on  $1-20\ \mu\text{m}$  ja keskimääräinen huokoshalkaisija on  $0,05-10\ \mu\text{m}$ .

4. Menetelmä patenttivaatimuksen 1 mukaisen mikrohuokoisin, ei-solumaisen kappaleen valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että yhden tai useamman termoplastisen polymeerin seos, joka polymeeri on olefiininen polymeeri, kondensaatio- tai hapetuspolymeeri, sekoitettuna sopivan nesteen kanssa homogeenisen liuoksen muodostamiseksi kuumennetaan riittävän korkeaan lämpötilaan, joka ylläpidetään riittävän pitkän ajan, että muodostetaan homogeeninen liuos, että saatua homogeenista liuosta jäähdytetään riittävän alhaiseen lämpötilaan, että saavutetaan termodynaamiset ei-tasapaino-olosuhteet ja neste/neste-faasi-

erottuminen alkaa, jolloin jäähdytysnopeus valitaan siten, että polymeeri jähmettyy oleellisesti ennen kuin suuri määrä nestepisaroita on muodostunut, että jäähdytystä jatketaan välttämällä sekoitus- ja muita leikkausvoimia kunnes muodostuu kiinteä kappale, ja että mikrohuokoisen rakenteen saamiseksi ainakin oleellinen osa liuottimesta poistetaan.

5. Menetelmä patenttivaatimuksen 2 mukaisen mikrohuokoisen, solumaisen kappaleen valmistamiseksi, tunnettu siitä, että yhden tai useamman termoplastisen polymeerin seos, joka polymeeri on olefiininen polymeeri, kondensaatiopolymeeri tai hapetuspolymeeri, sekoitettuna sopivan nesteen kanssa homogeenisen liuoksen muodostamiseksi kuumennetaan riittävän korkeaan lämpötilaan, jota ylläpidetään riittävän pitkän ajan, että muodostetaan homogeeninen liuos, ja saatua homogeenista liuosta jäähdytetään riittävän alhaiseen lämpötilaan, ja sellaisella nopeudella, että saavutetaan termodynaamiset ei-tasapaino-olosuhteet ja neste/neste-faasierottuminen alkaa, ja muodostuu suuri määrä saman kokoisia nestepisaroita jatkuvaan polymeerifaasiin, että jäähdytystä jatketaan välttämällä sekoitus- ja muita leikkausvoimia kunnes muodostuu kiinteä kappale, ja että mikrohuokoisen rakenteen muodostamiseksi ainakin oleellinen osa liuottimesta poistetaan.

6. Patenttivaatimusten 1-3 mukaisten mikrohuokoisten kappaleiden käyttö absorboimaan aktiiviaineita.

## Patentkrav

1. Mikroporös, icke-cellformig kropp bestående av en termoplastisk polymer, vilken utgörs av en olefinisk polymer, en kondensationspolymer eller en oxidationspolymer eller en blandning därav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har en genomsnittlig porstorlek av cirka  $0,1-5 \mu\text{m}$ , en isotropiskt struktur och en skarphetsfaktor  $S$  av  $1-30$ , varvid  $S$  bestämmes medelst analys av en kvicksilverpenetreringskurva och definieras såsom förhållandet mellan det tryck vid vilket  $85 \%$  av kvicksilvret penetrerar och det tryck vid vilket  $15 \%$  av kvicksilvret penetrerar.

2. Mikroporös, cellformig kropp bestående av en termoplastisk polymer, vilken utgörs av en olefinisk polymer, en kondensationspolymer eller en oxidationspolymer eller en blandning därav, k ä n n e t e c k n a d därav, att den har en isotropisk struktur och flera sfäriska celler, vilka har en genomsnittlig diameter  $C$  av  $0,5-100 \mu\text{m}$  och vilka är jämt fördelade genom hela strukturen, varvid de närliggande cellerna är bundna vid varandra medelst porer, vilka har en diameter  $P$  mindre än cellernas diameter, att kroppen har en skarphetsfaktor  $S$  av  $1-30$ , och att förhållandet  $C/P$  mellan den genomsnittliga cellstorleken och den genomsnittliga pordiametern är mellan  $2:1$  och  $200:1$  och  $\log C/P$  är  $0,2-2,4$  och  $\log S/C$  är  $1,4-1$ .

3. Mikroporös, cellformig kropp enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att den genomsnittliga celldiametern är  $1-20 \mu\text{m}$  och den genomsnittliga pordiametern är  $0,05-10 \mu\text{m}$ .

4. Förfarande för framställning av en mikroporös, icke-cellformig kropp enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att en blandning av en eller flera termoplastiska polymerer, vilka utgörs av en olefinisk polymer, en kondensationspolymer eller en oxidationspolymer, blandad med en lämplig vätska för bildande av en homogen lösning upphettas till en tillräckligt hög temperatur, vilken upprätthålles en tillräckligt lång tid, att en homogen lösning bildas, att den erhållna homogena lösningen



kyles till en tillräckligt låg temperatur, att de termodynamiska icke-jämviktsbetingelserna uppnås och separation av vätske/vätske-faser begynner, varvid kylningshastigheten väljes sålunda, att polymeren stelnar väsentligen innan en större mängd vätskedroppar bildats, att kylningen fortsättes under undvikande av omrörings- och andra skjuvkrafter tills en fast kropp bildas, och att för erhållande av en mikroporös struktur åtminstone en väsentlig del av lösningsmedlet avlägsnas.

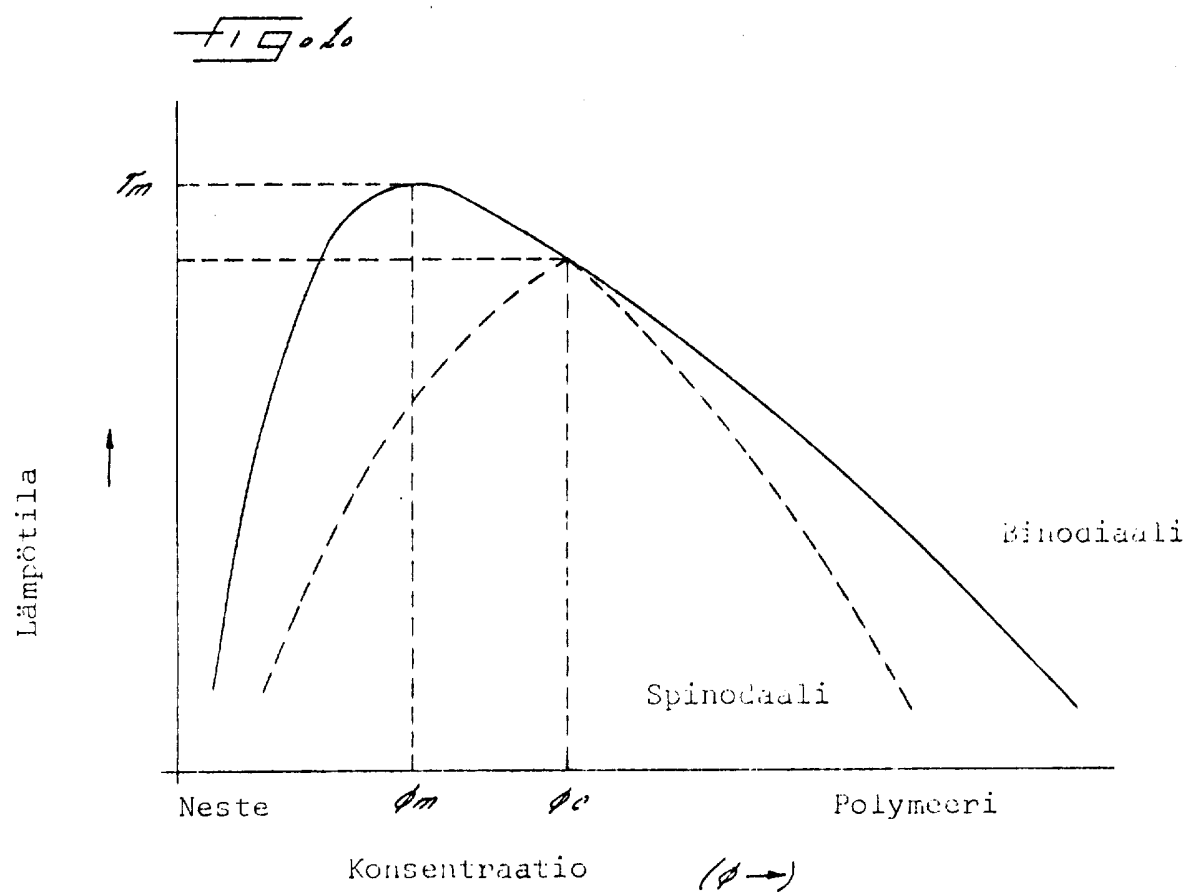
5. Förfarande för framställning av en mikroporös, cellformig kropp, k ä n n e t e c k n a t därav, att en blandning av en eller flera termoplastiska polymerer, vilka utgörs av en olefinisk polymer, en kondensationspolymer eller en oxidationspolymer, blandad med en lämplig vätska för bildande av en homogen lösning upphettas till en tillräckligt hög temperatur, vilken upprätthålles under en tillräckligt lång tid, att en homogen lösning bildas, att den erhållna homogena lösningen kyles till en tillräckligt låg temperatur och med en sådan hastighet att de termodynamiska icke-jämviktsbetingelserna uppnås och separation av vätske/vätske-faser begynner, varvid kylningshastigheten väljes sålunda, att i den kontinuerliga polymerfasen bildas en stor mängd lika stora vätskedroppar, att kylningen fortsättes under undvikande av omrörings- och andra skjuvkrafter tills en fast kropp bildas, och att för erhållande av en mikroporös struktur åtminstone en väsentlig del av lösningsmedlet avlägsnas.

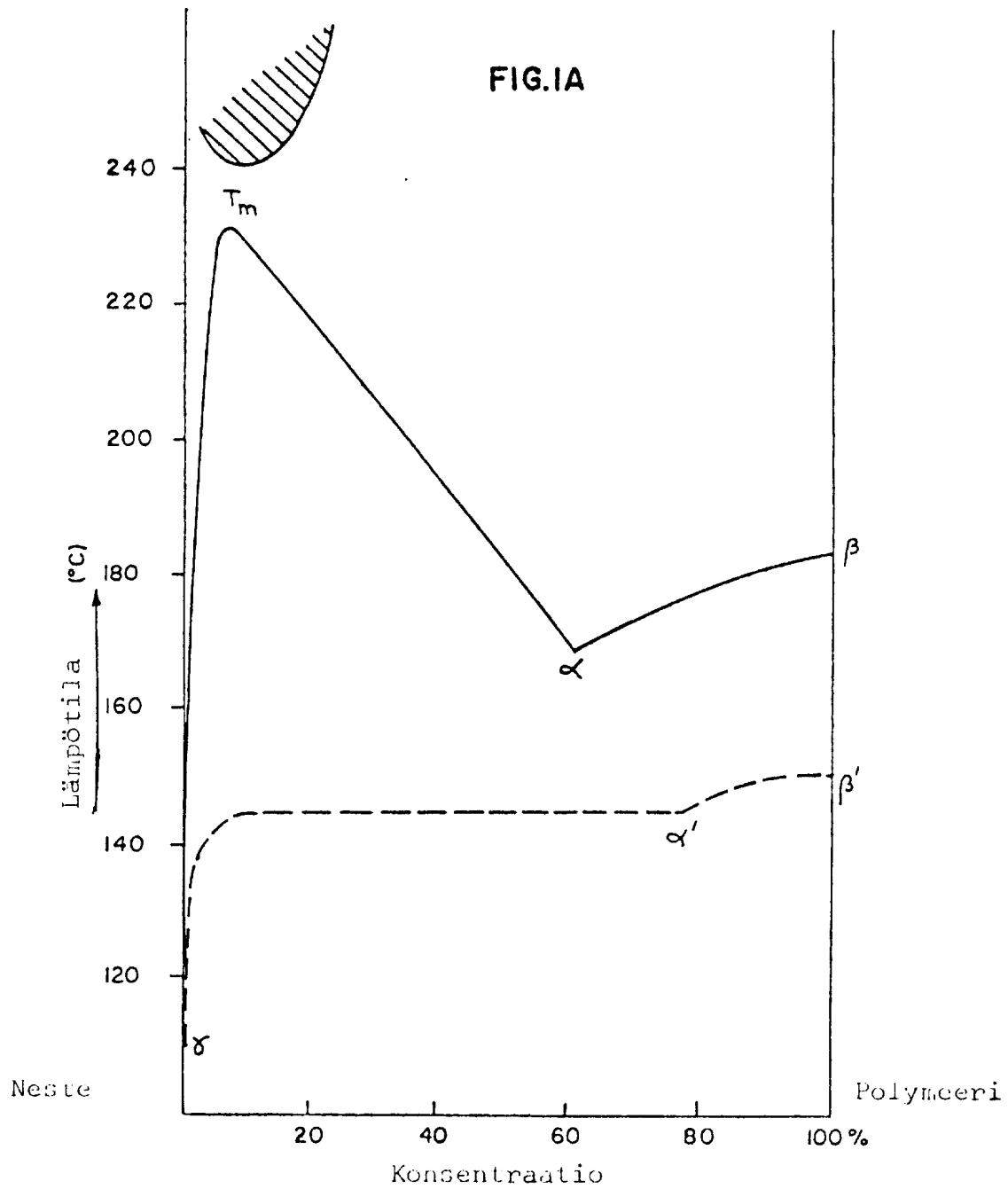
6. Användning av mikroporösa kroppar enligt patentkraven 1-3 till att absorbera aktivämnen.

#### Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 454 816 (C 08 K 3/15).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 504 213 (B 29 d 27/00). Ruotsi-Sverige(SE) 224 318 (C 08 f 47/08). USA(US) 3 607 793 (C 08 f 3/08). 3 308 073 (250-2,5).





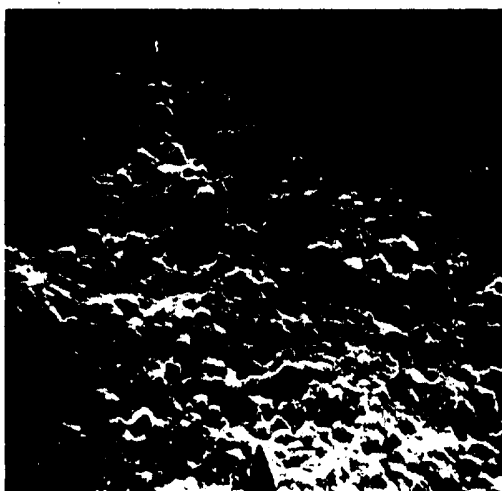


FIG. 2

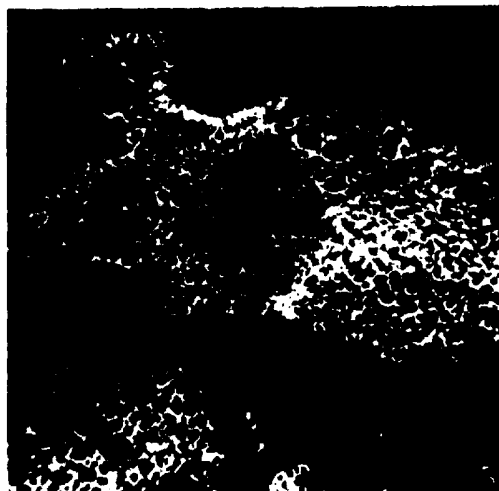


FIG. 3

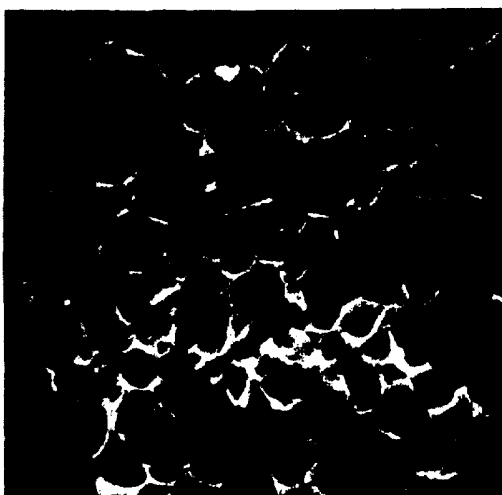


FIG. 4



FIG. 5

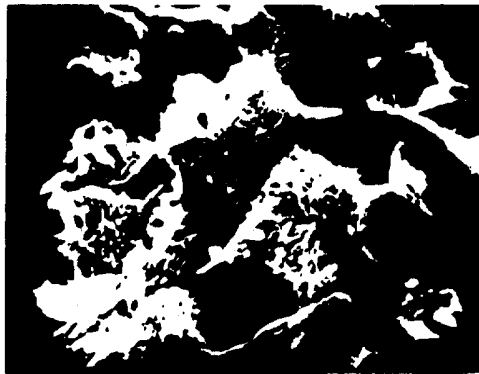


FIG. 6

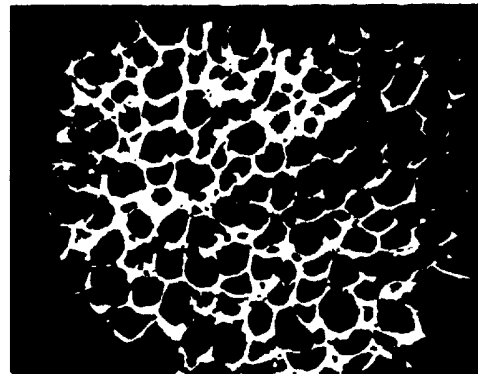


FIG. 7

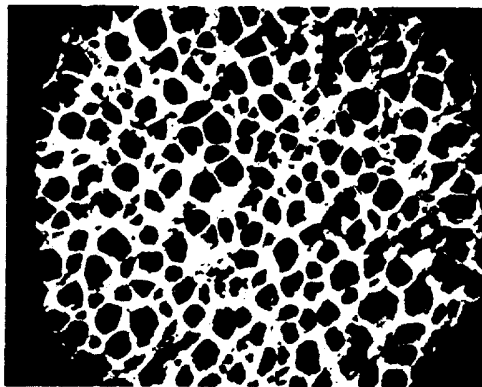


FIG. 8

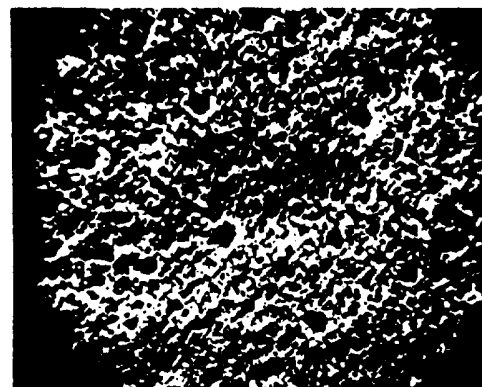


FIG. 9



FIG. 10



FIG. 11

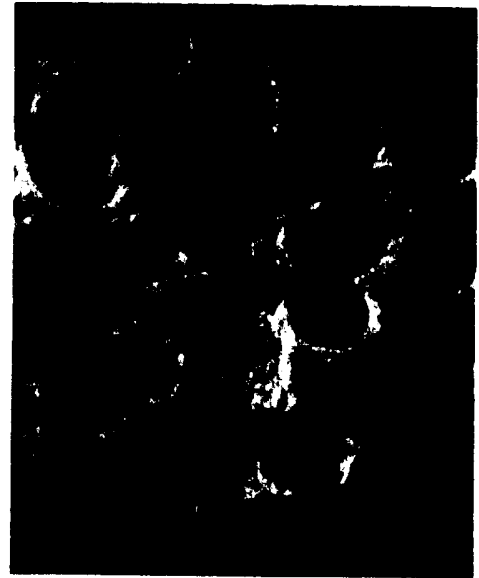


FIG. 12



FIG. 13



FIG. 14



FIG. 15



FIG. 16

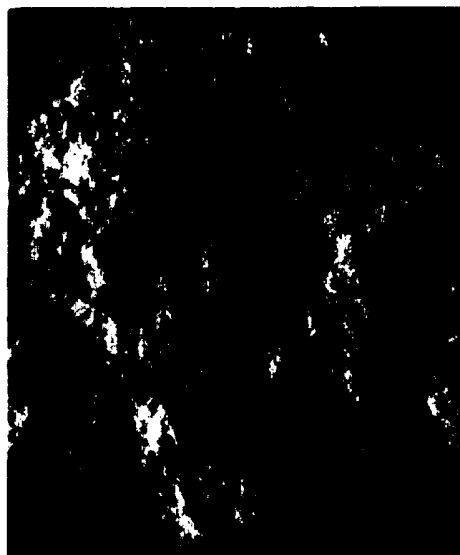


FIG. 17

FIG. 18  
FIG. 19  
FIG. 20



FIG. 18

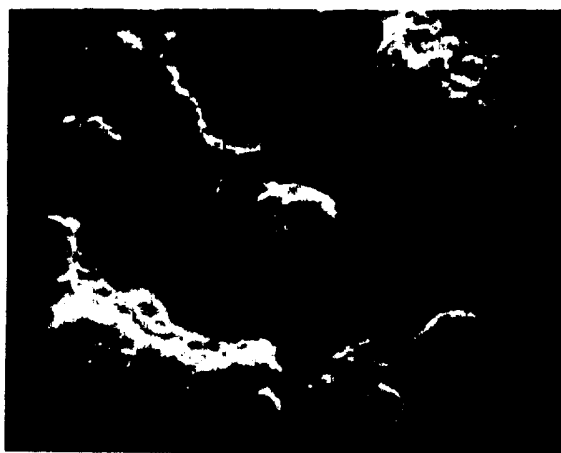


FIG. 19





FIG. 20



FIG. 21

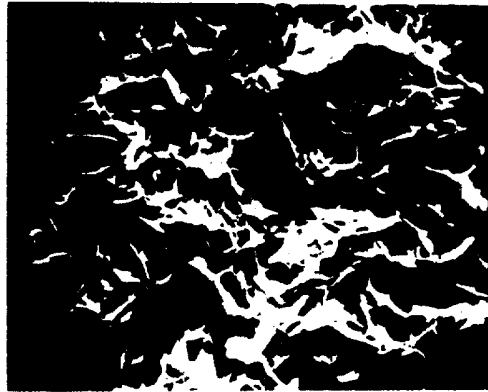


FIG. 22

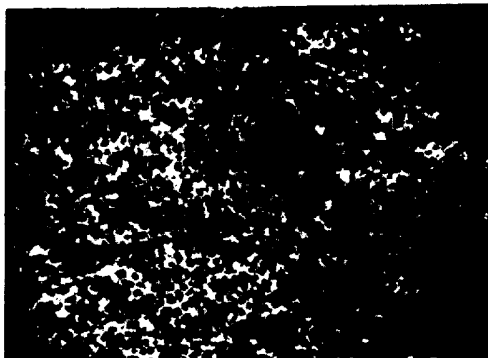


FIG. 23



FIG. 24



FIG. 25

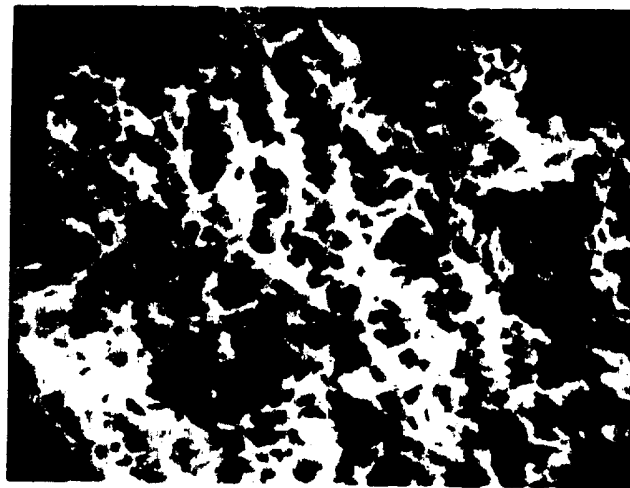


FIG. 26



FIG. 27

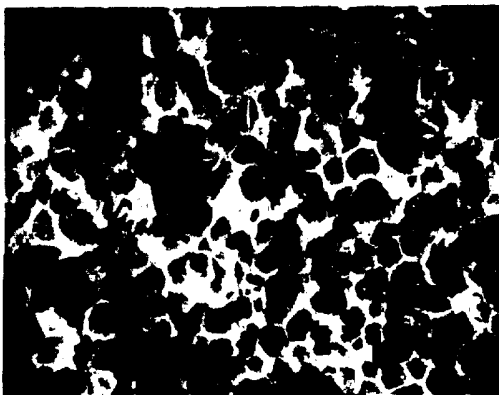


FIG. 28

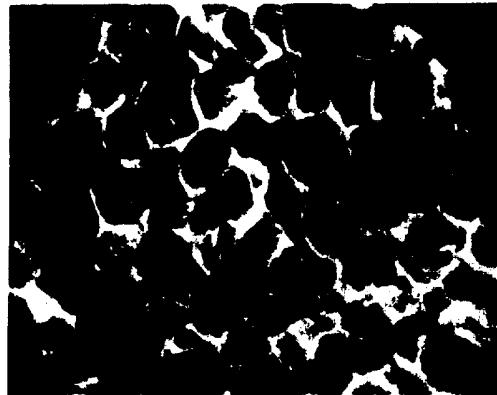


FIG. 29

Fig. 30.

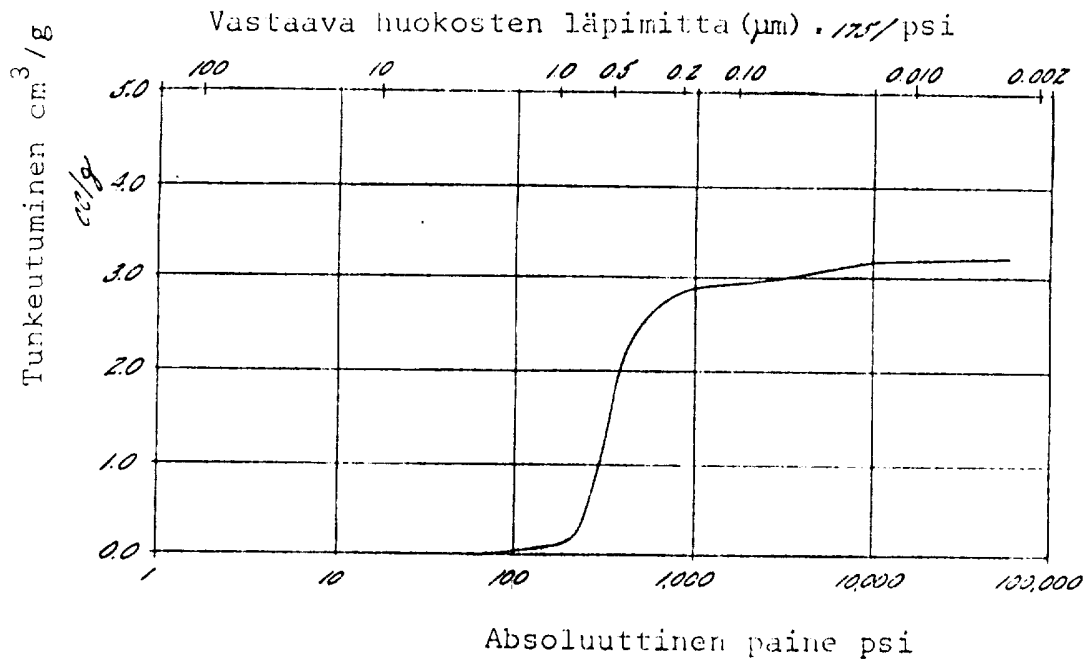


Fig. 31.

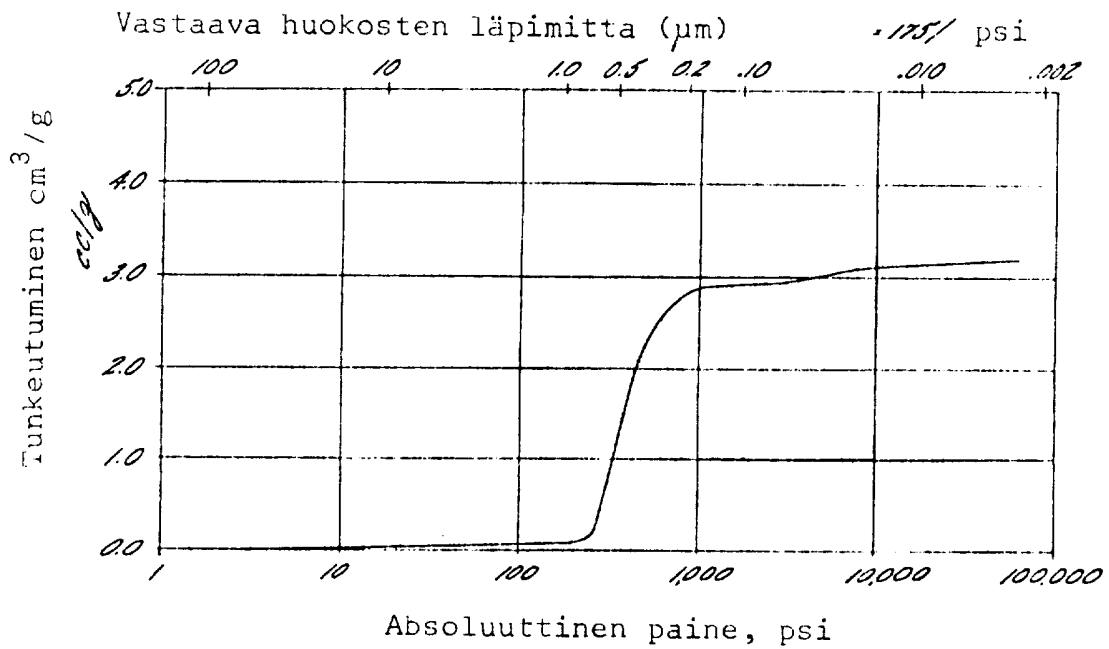


Fig. 32.

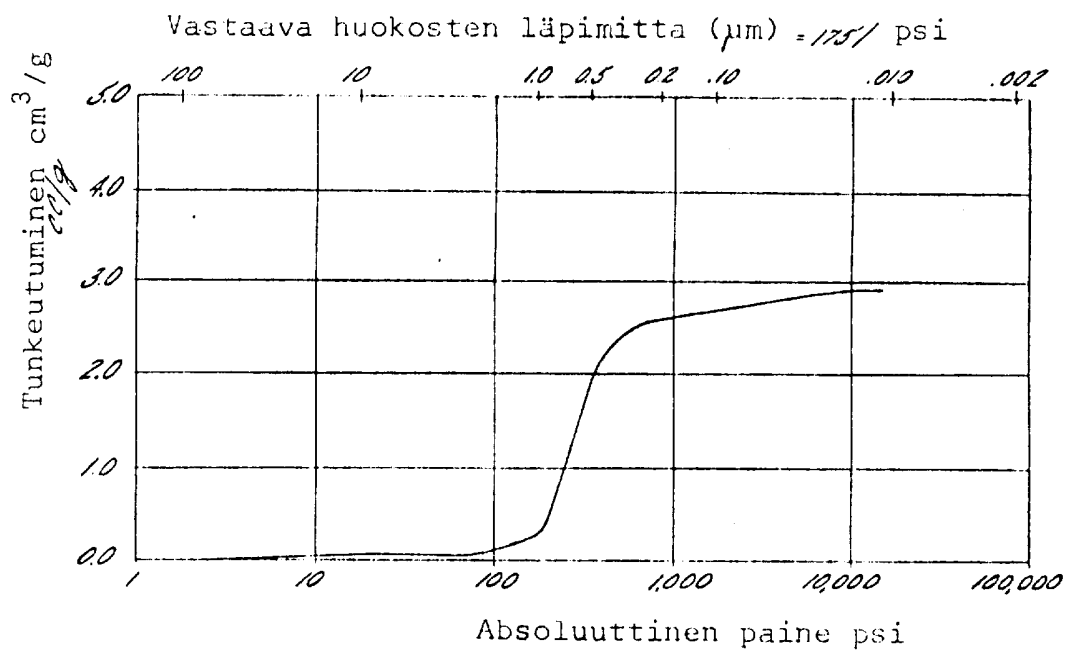
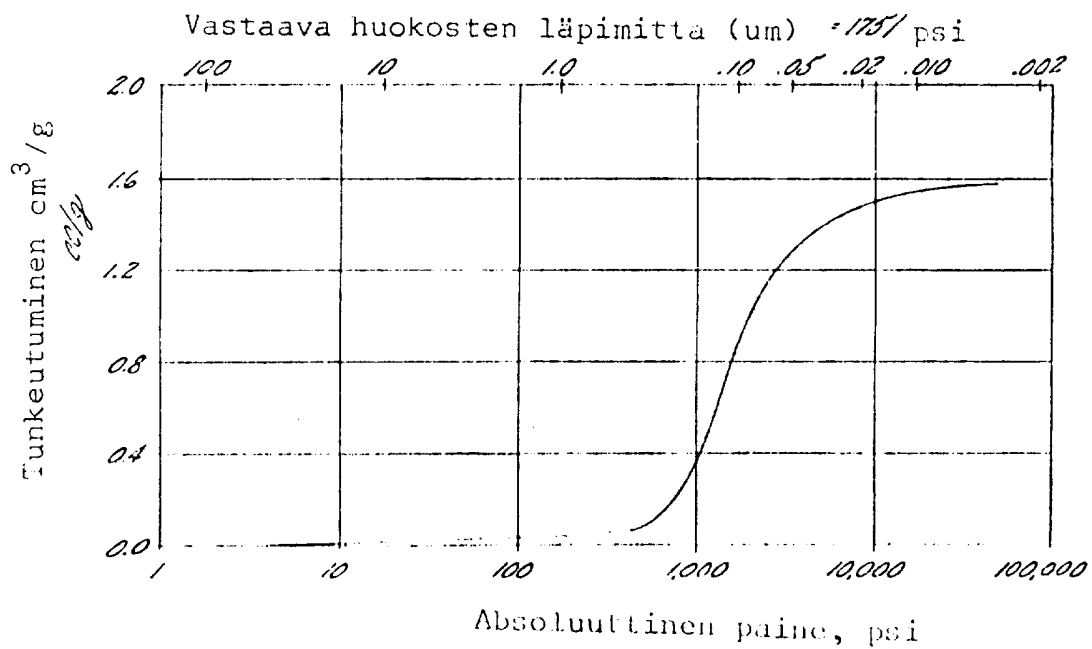


Fig. 33.



68639

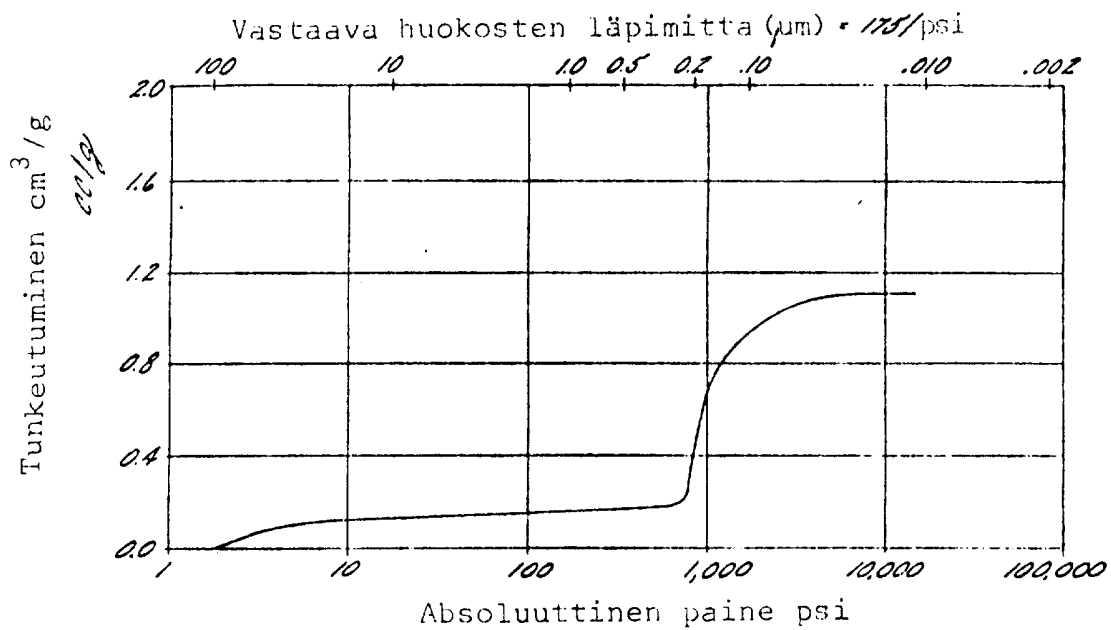
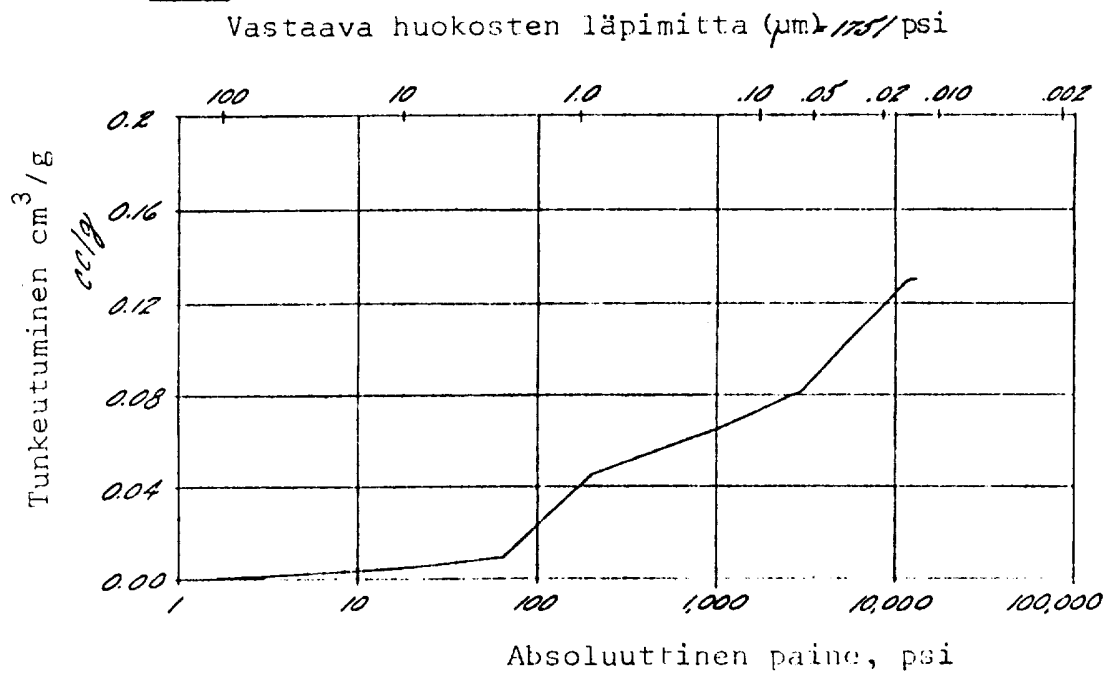
Fig. 34Fig. 35

Fig. 36.

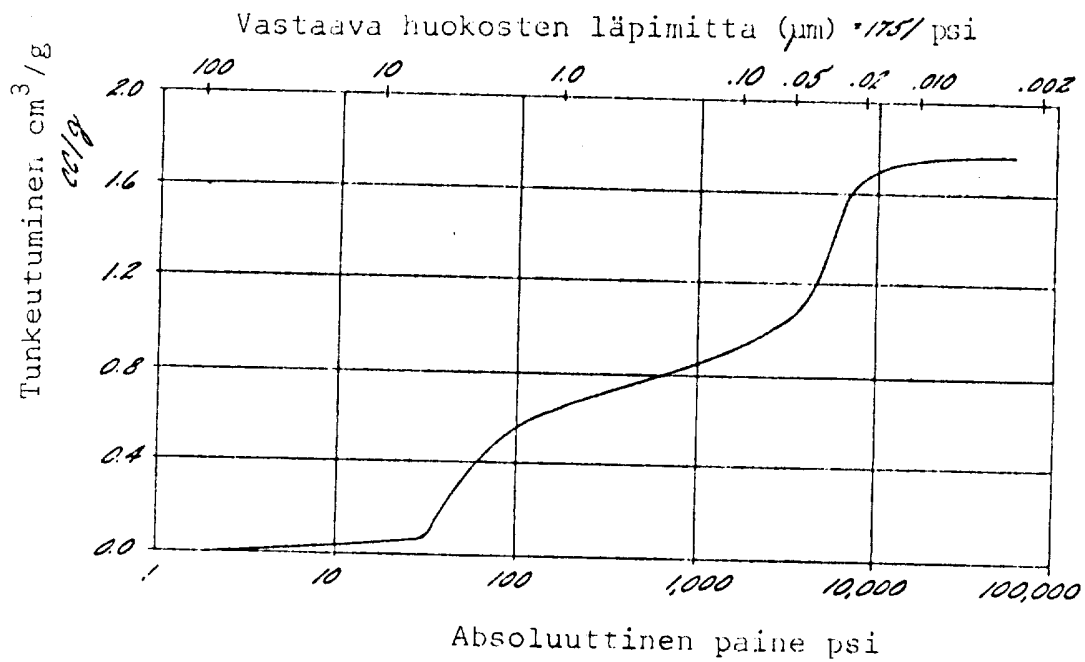


Fig. 37.

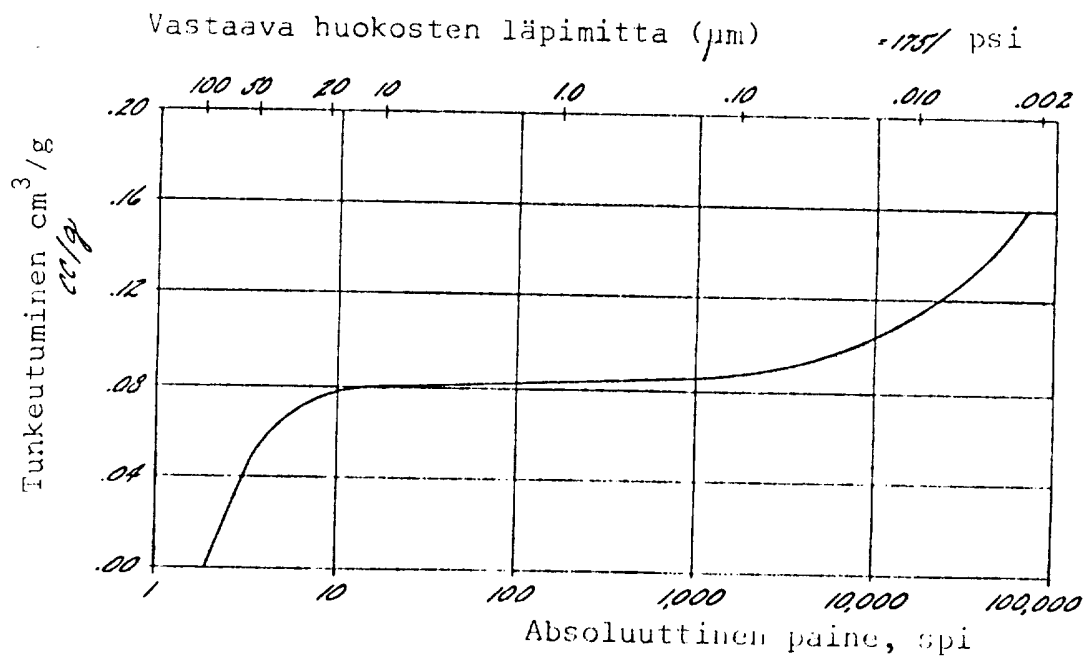
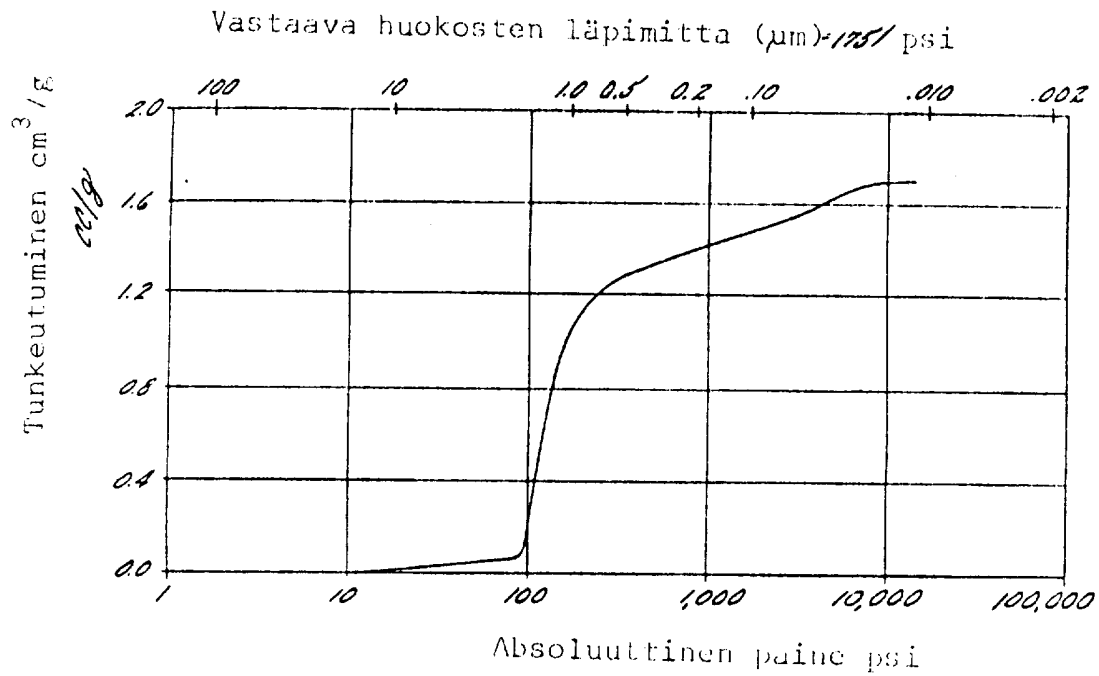
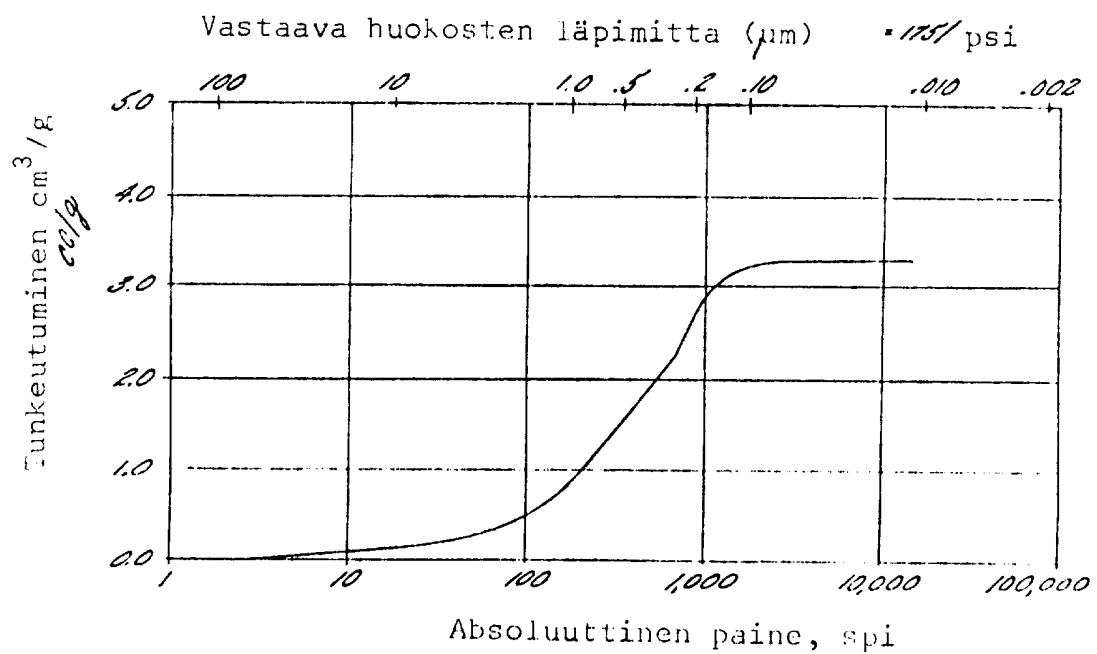




Fig. 38.Fig. 39.

68639

Fig. 40.

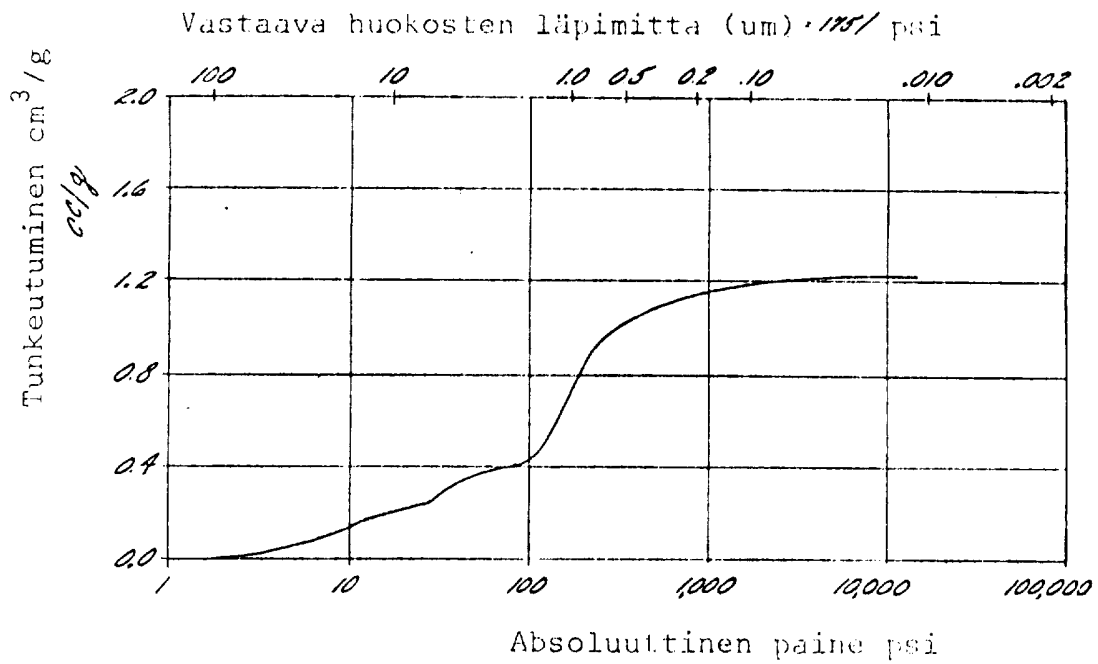


Fig. 41.

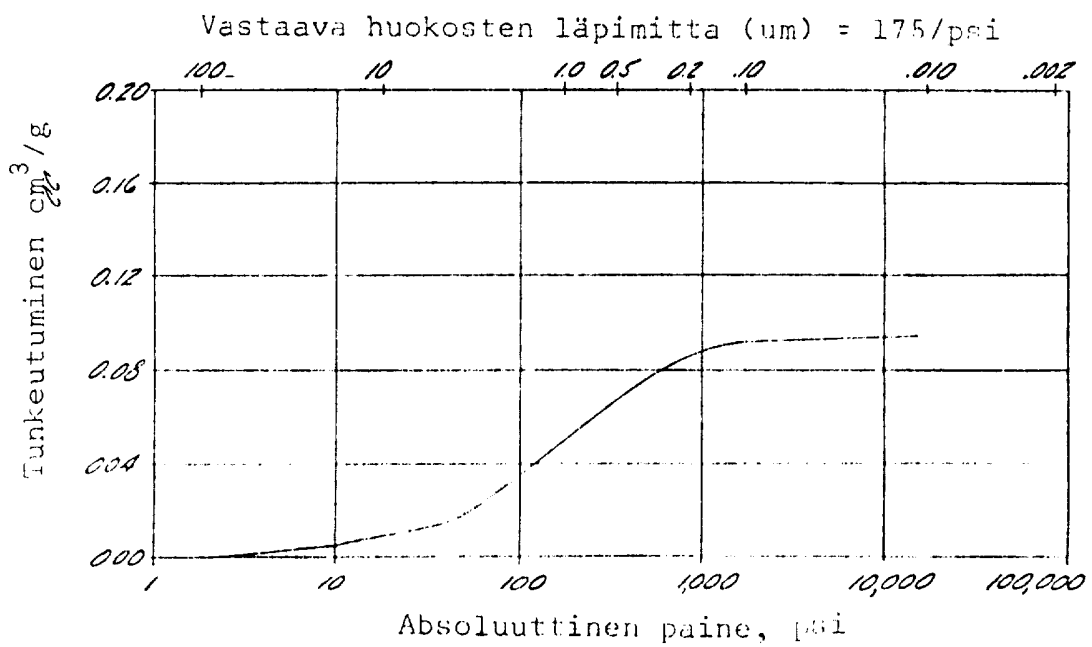


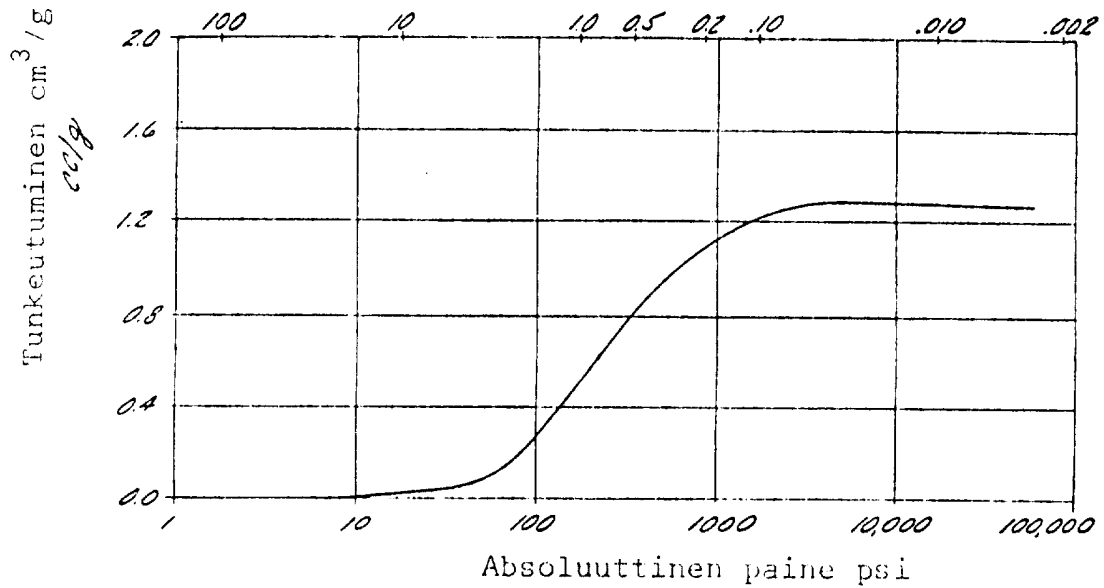
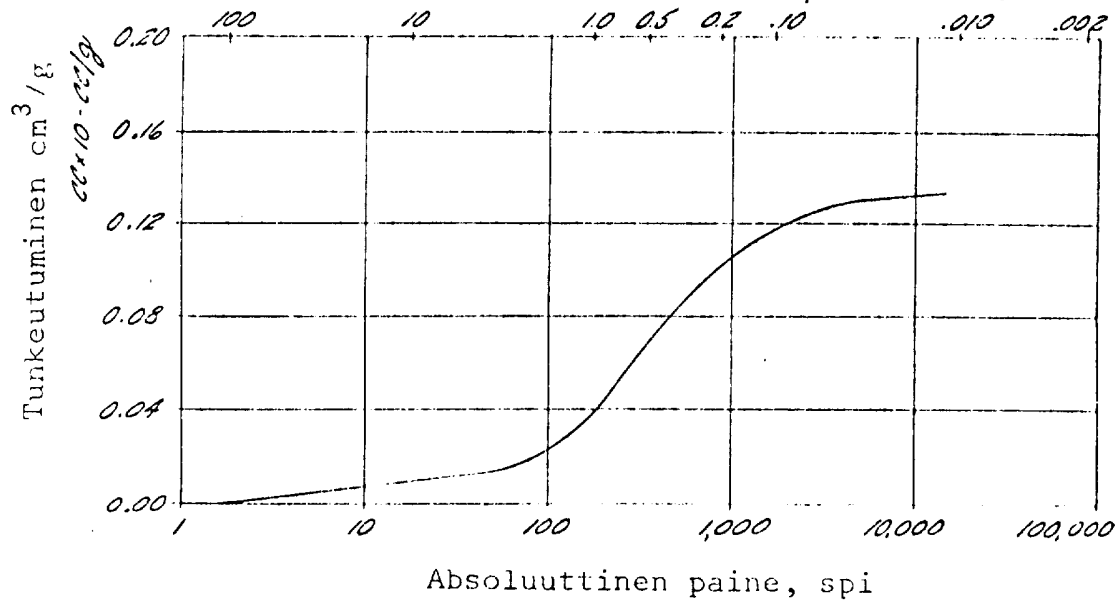
Fig. 42.Vastaava huokosten läpimitta ( $\mu\text{m}$ ) = 175/psiFig. 43.Vastaava huokosten läpimitta ( $\mu\text{m}$ ) = 175/psi

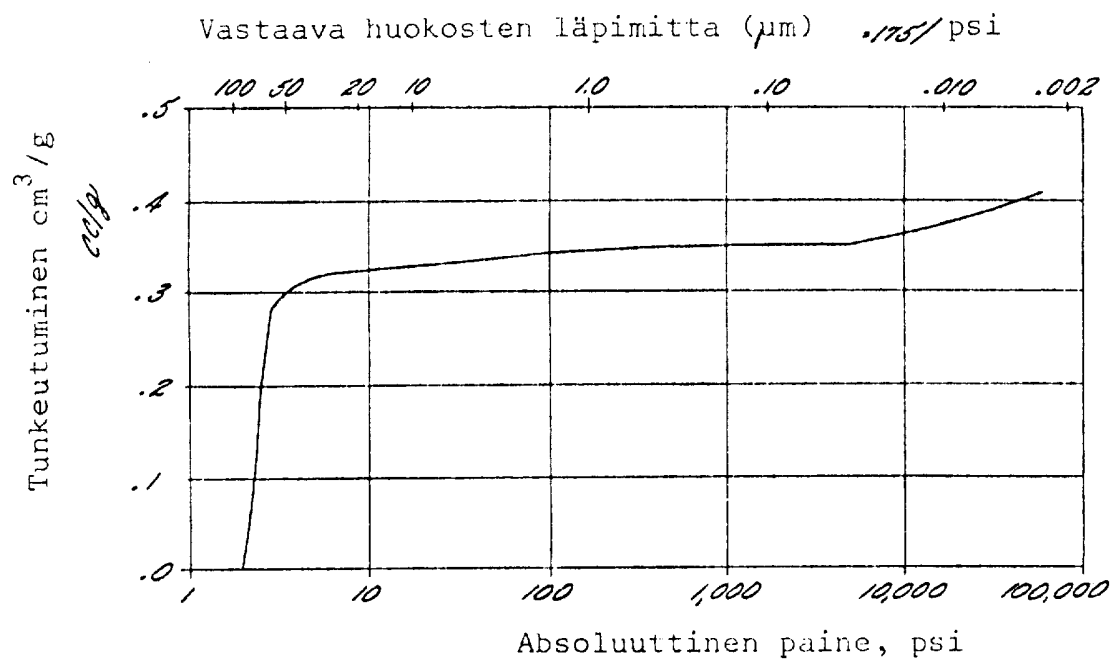
Fig. 44.



FIG. 45

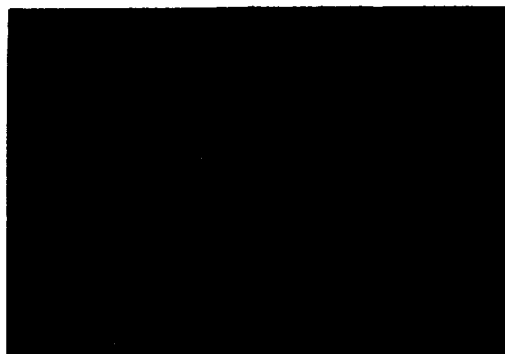


FIG. 46



FIG. 47



FIG. 48



FIG. 49



FIG. 50



FIG. 51



FIG. 52

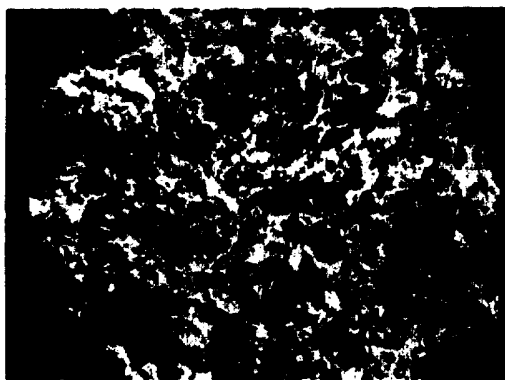
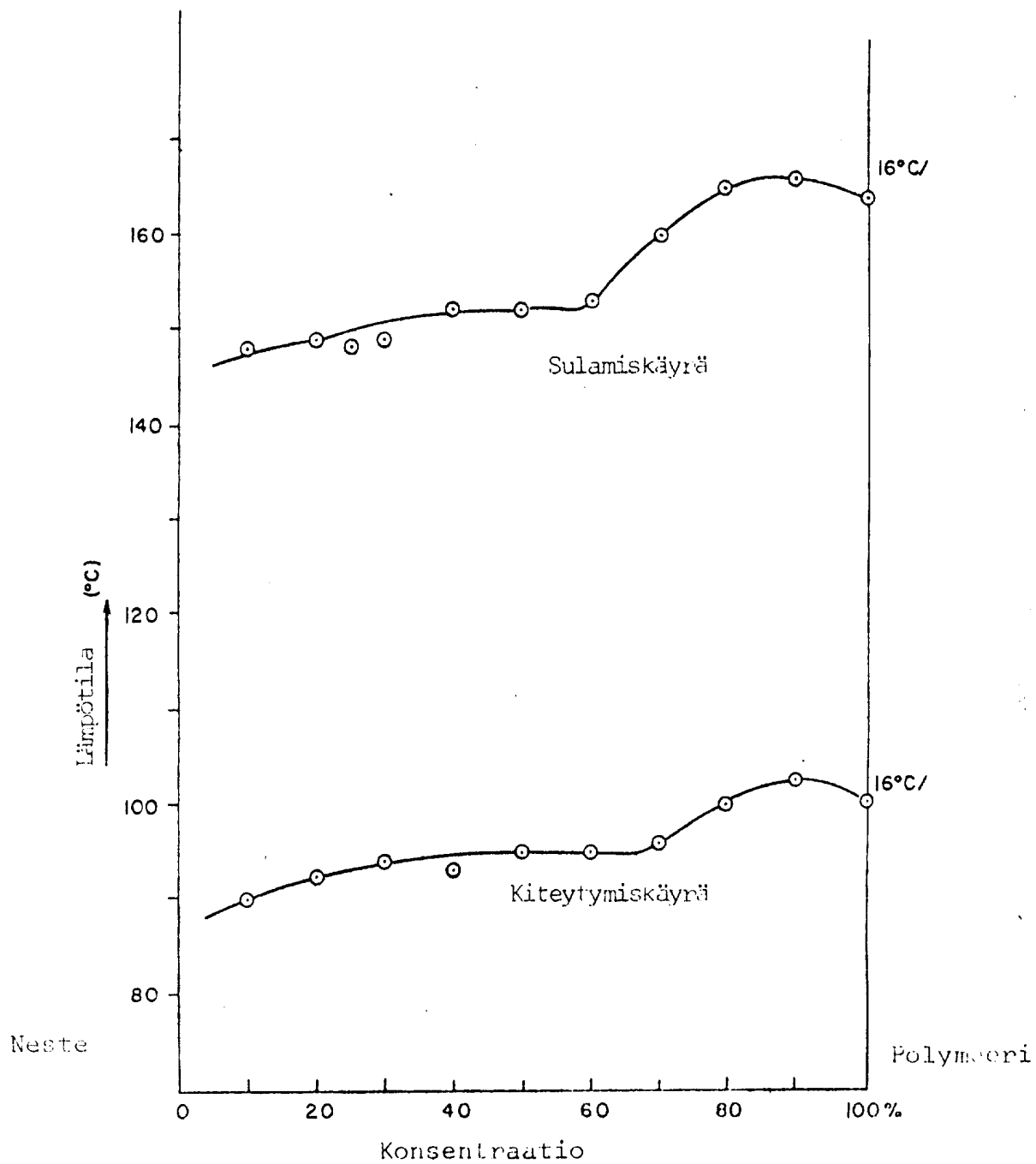


FIG. 53

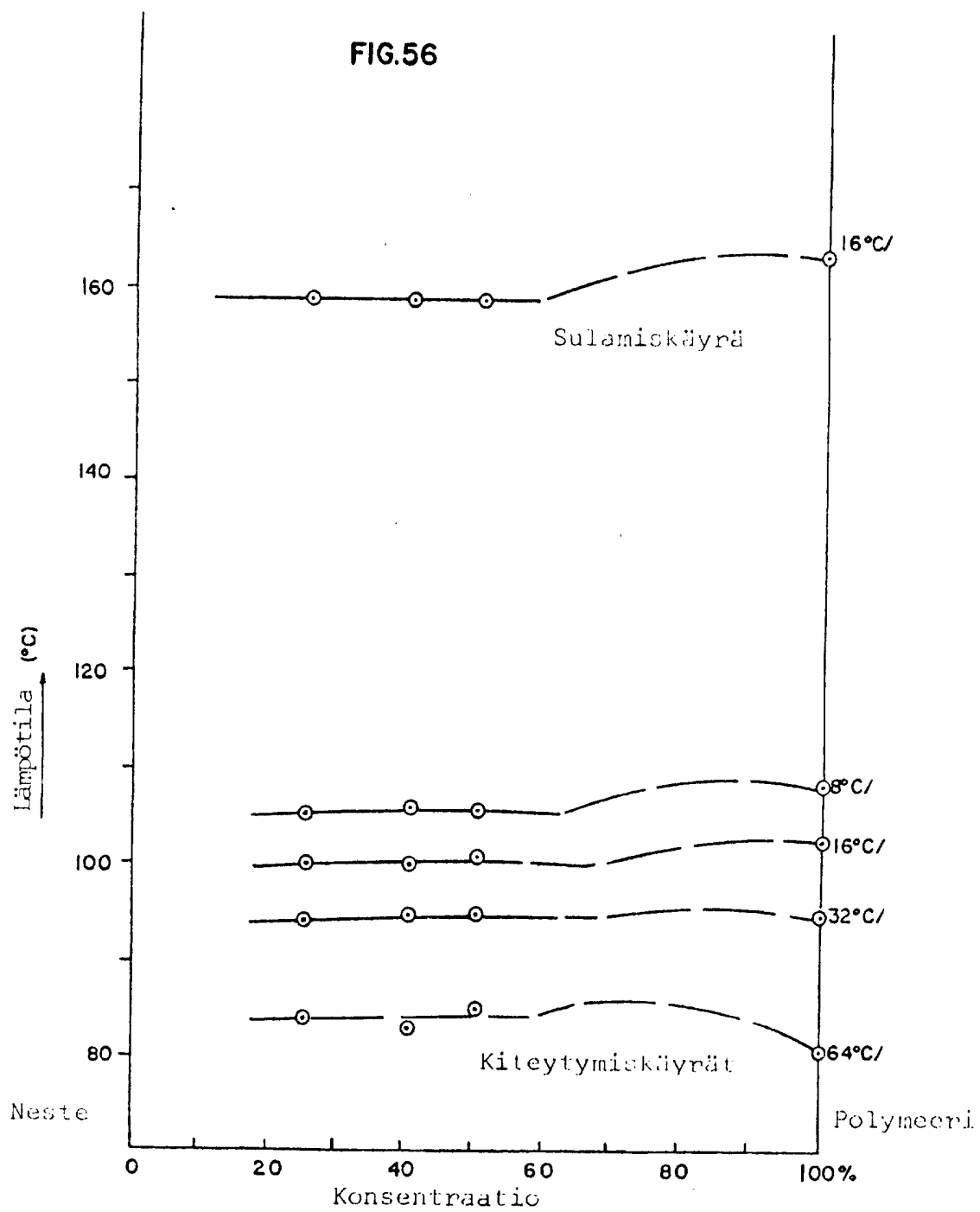


FIG. 54

FIG. 55







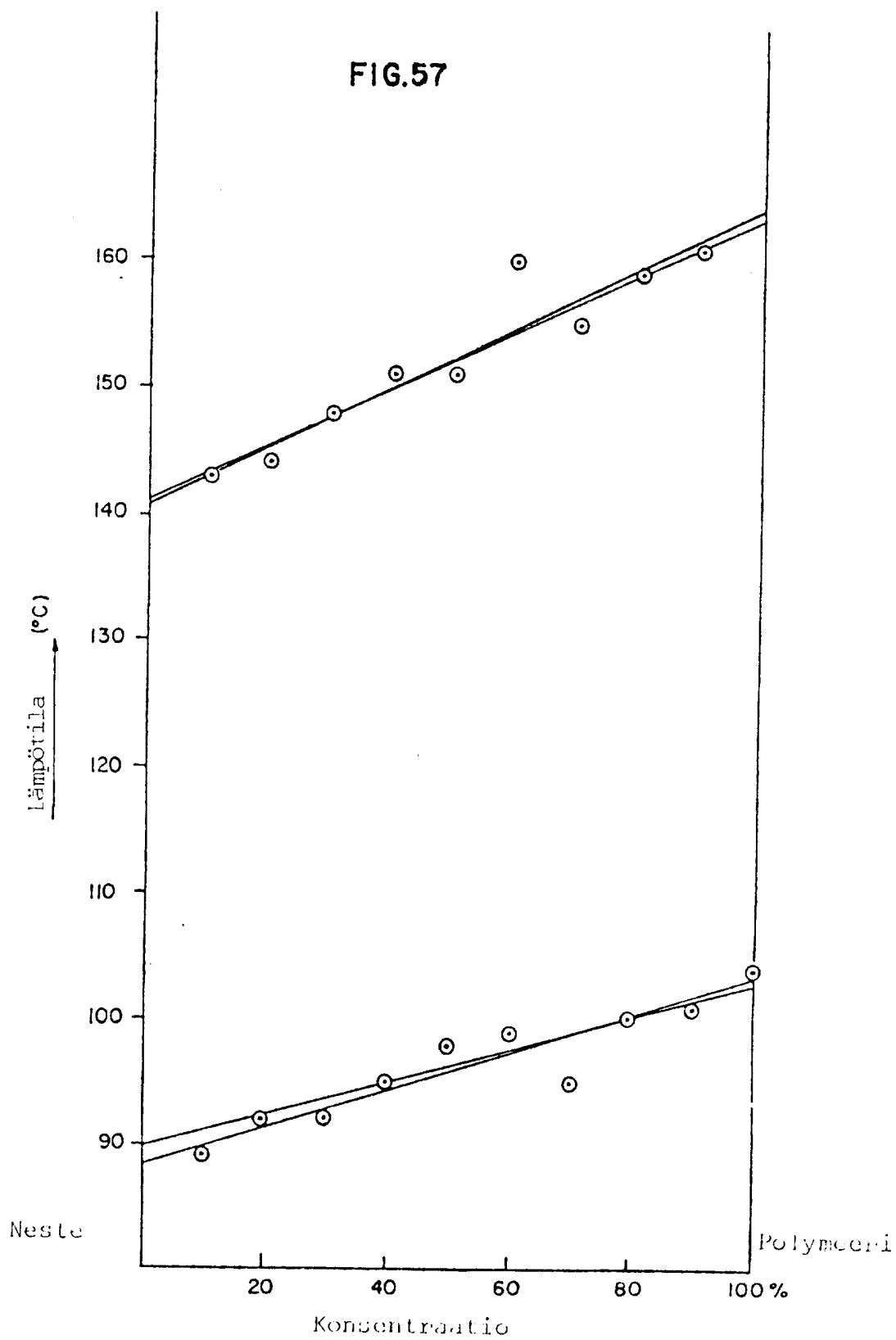


FIG.58

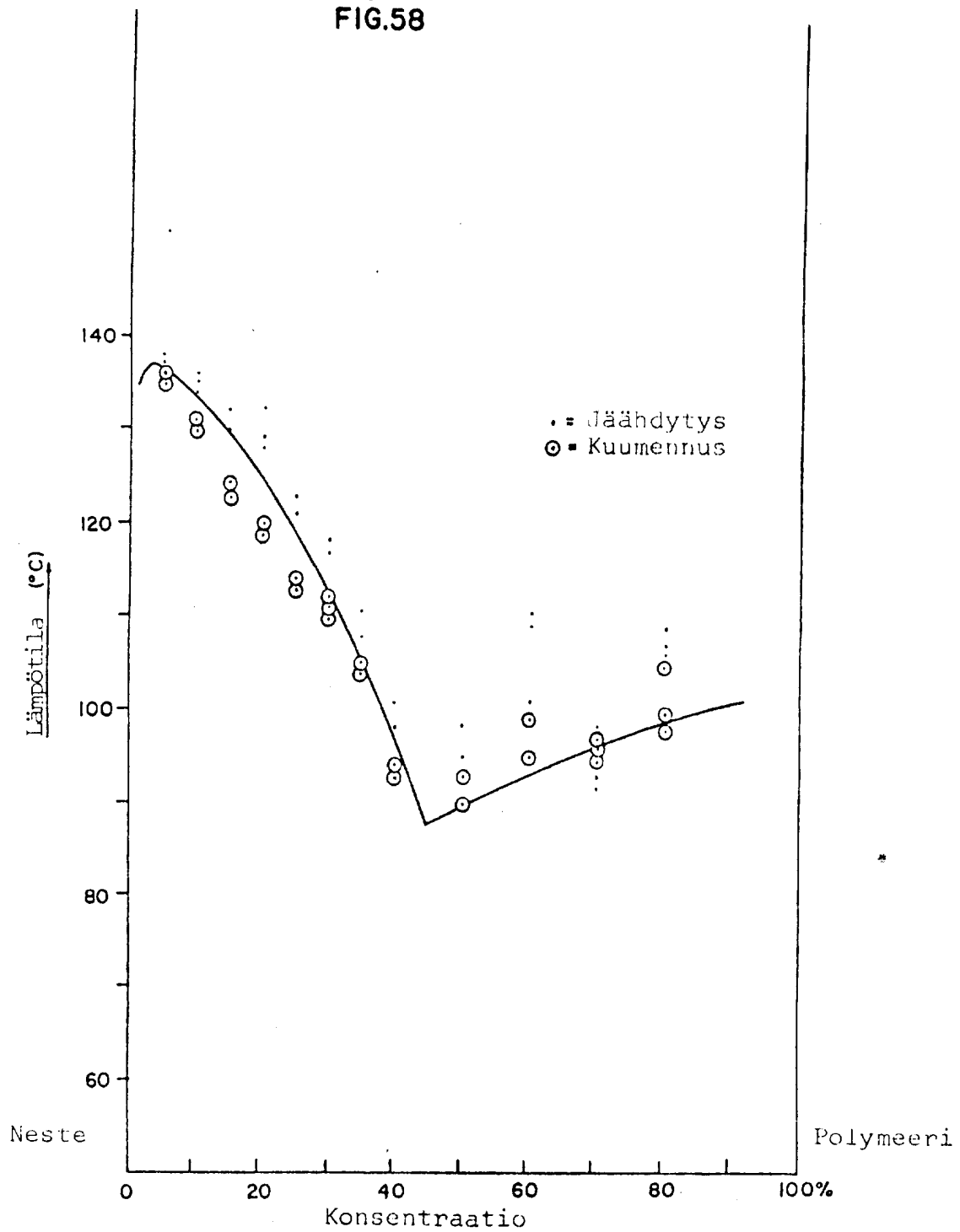


FIG. 59

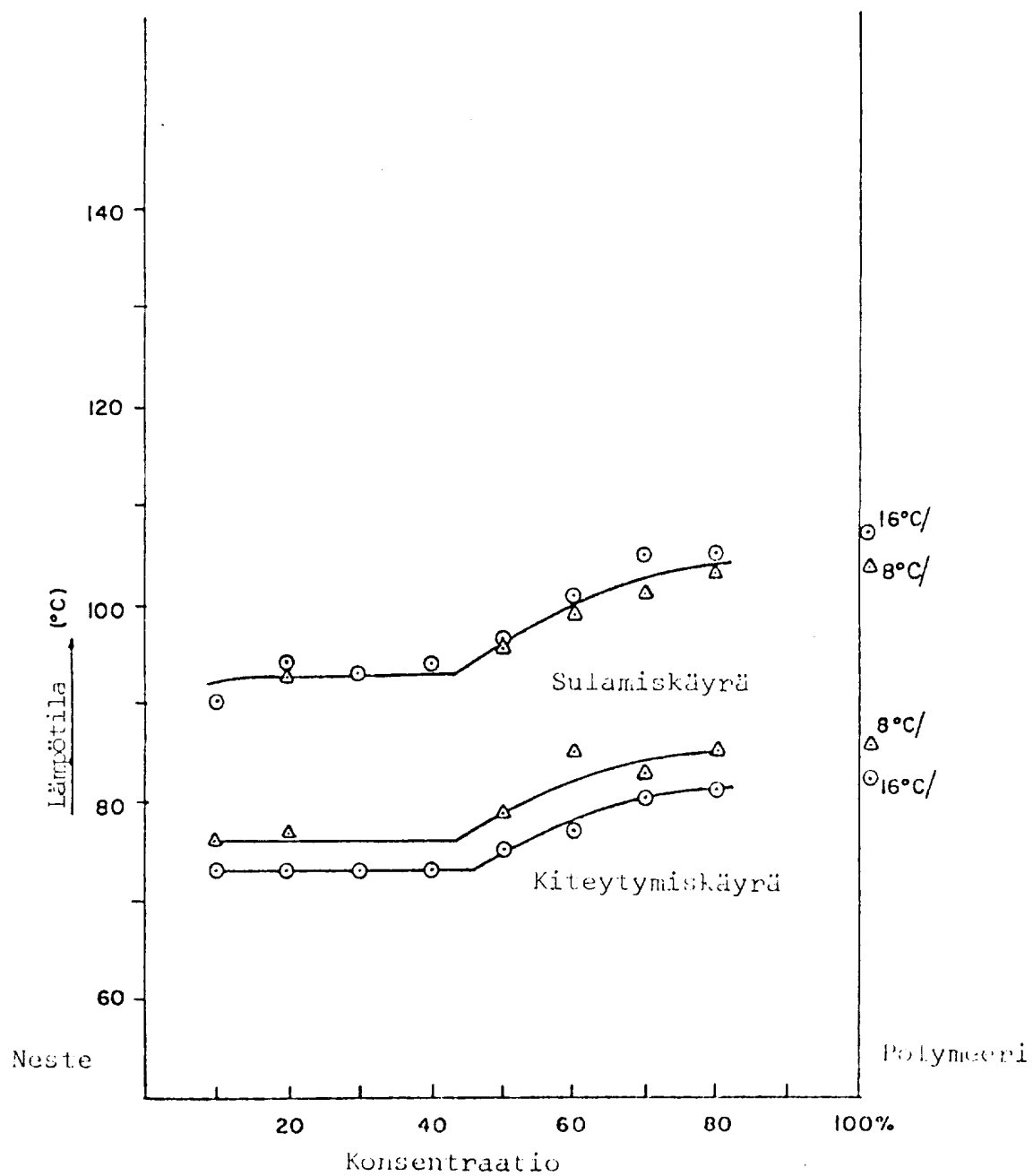
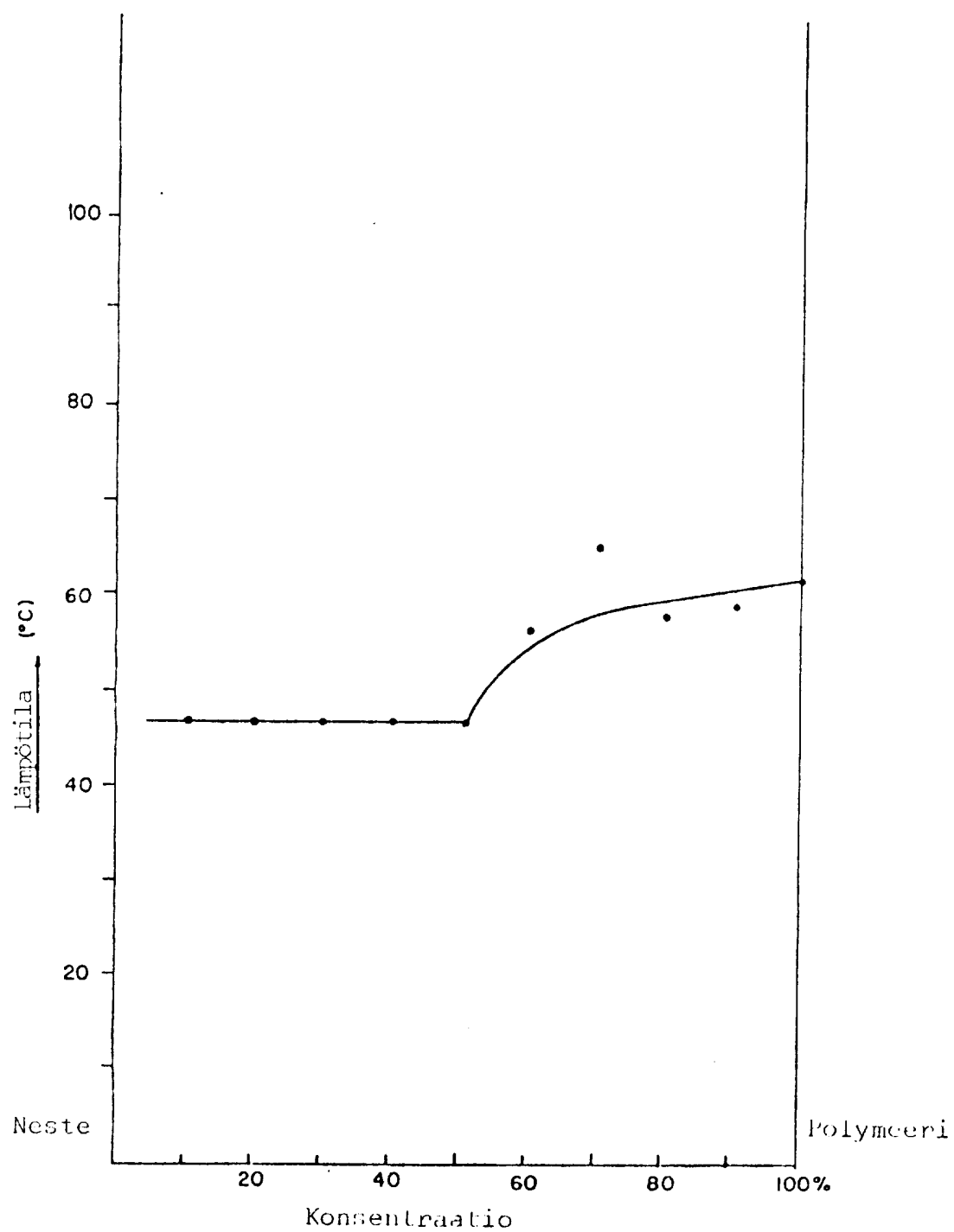


FIG. 60



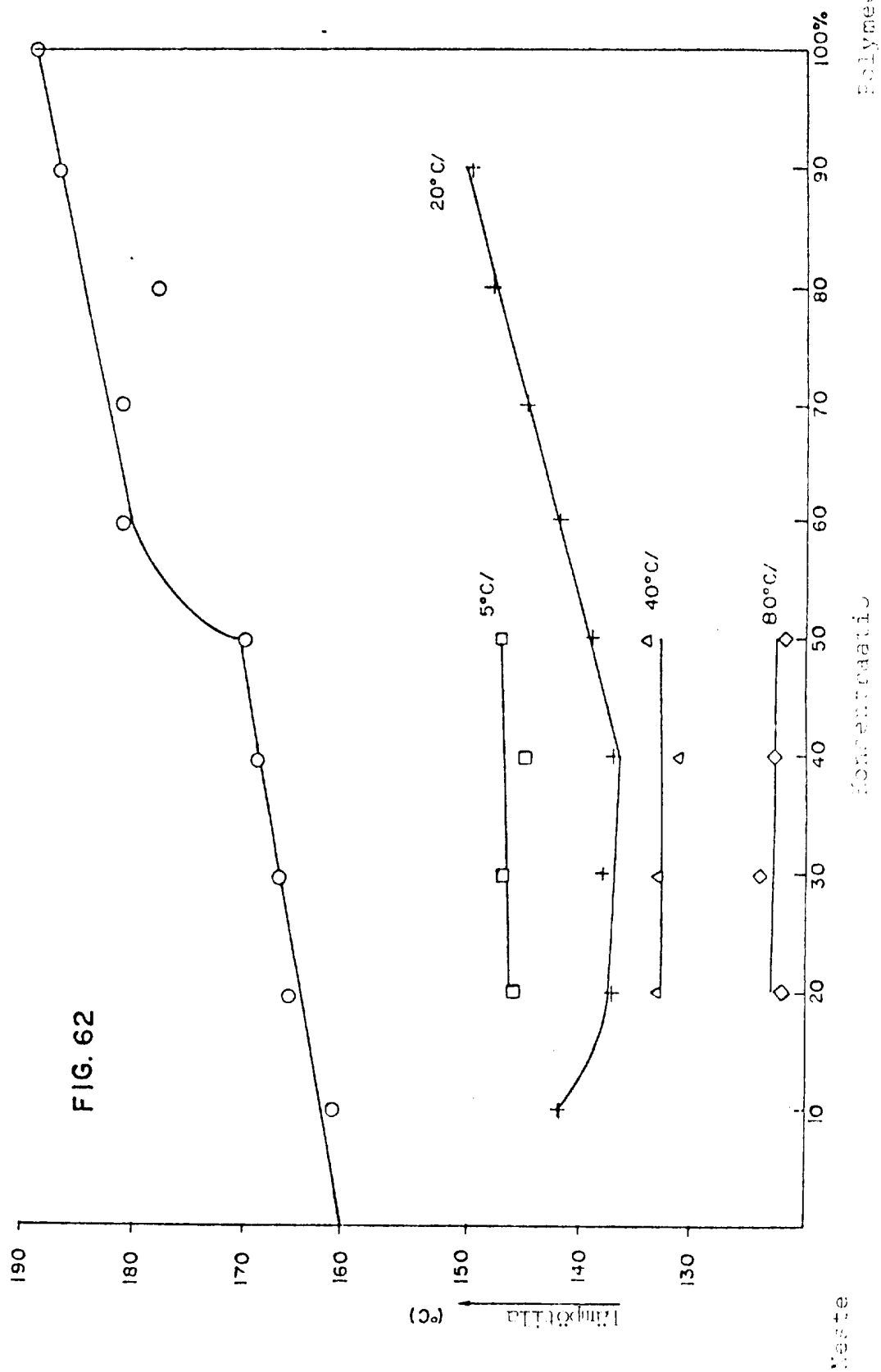


FIG. 61



FIG. 63



FIG. 64



FIG. 65

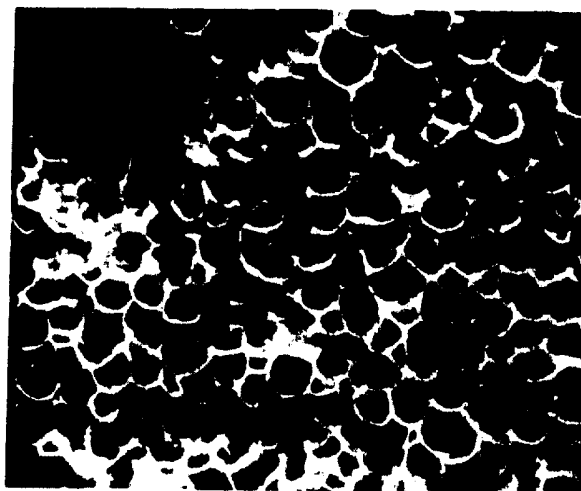


FIG. 66

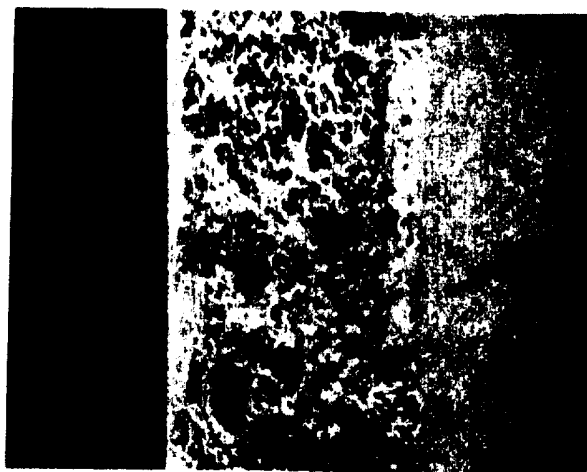


FIG. 67





FIG. 68

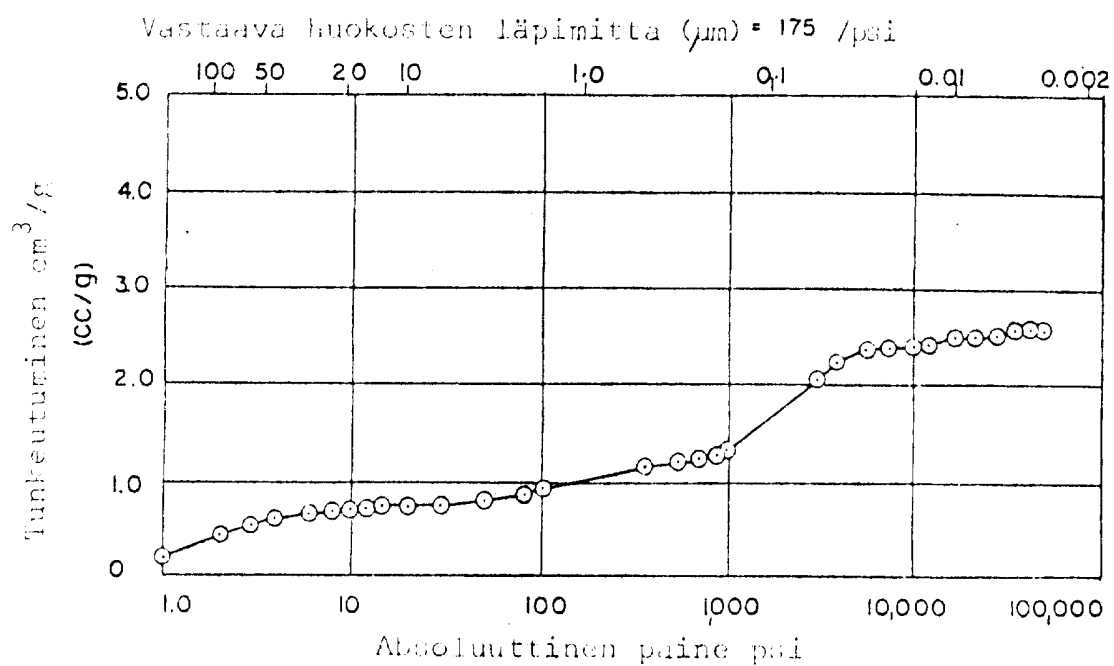


FIG. 69

