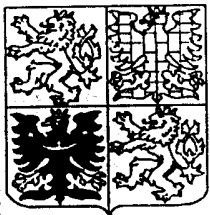


ČESKÁ  
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 26.08.77  
(32) 30.08.76  
(31) 76/718549  
(33) US  
(40) 15.02.95

(21) 1161-81

(13) A3

6(51)

C 08 J 9/00  
C 08 J 9/28

(71) Akzona Incorporated, Asheville, NC, US;

(72) Castro Anthony John, Oak Park, IL, US;

(54) Homogenní trojrozměrný mikroporézní útvar  
a způsob jeho přípravy

(57) Řešení se týká homogenního trojrozměrného mikroporézního útvaru, který obsahuje syntetický termoplastický polymer, vybraný ze skupiny tvořené olefinickými polymery, oxidačními polymery a jejich směsmi, zahrnující nízko-hustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen, polypropylen, polystyrace, polyvinylchlorid, terpolymery akrylonitril-butadien-styren, kopolymery styren-butadien, poly-(4-methyl-1-penten), chlorovaný polyethylen, polymethylmethakrylát a polyfenylenoxid, přičemž daný útvar má průměrnou velikost pórů P 0,1 až 5  $\mu\text{m}$  a hodnotu ostrosti S 1 až 10. Útvar se připravuje tak, že se směs syntetického termoplastického polymeru a kompatibilní kapaliny zahřívá na teplotu a po dobu nutnou k vytvoření homogenního roztoku, tento roztok se nechá zaujmout požadovaný tvar, roztok o požadovaném tvaru se chladí rychlostí a na teplotu nutnou k iniciaci termodynamicky nerovnovážného rozdělení fází kapalina-kapalina, v chlazení se pokračuje do vzniku pevné látky, načež se z výsledné pevné látky odstraní alespoň část kapaliny za vzniku mikroporézní polymerní struktury.

Oblast techniky

Vynález se týká porézních polymerních struktur a způsobu jejich přípravy. Konkrétně se zabývá mikroporézními polymerními strukturami, které jsou snadno připravitelné a které jsou charakterizovány relativně homogenní trojrozměrnou mikrostrukturou a původním, snadným způsobem přípravy mikroporézních polymerních struktur.

Doporučení pro techniky

Pro přípravu mikroporézních polymerních struktur bylo vyvinuto několik navzájem odlišných metod. Patří mezi ně jak metoda nazývaná odborníky klasická inverze fází, tak jaderné bombardování, vpravení mikroporézních částic do substrátu a jejich následující vymytí nebo sintrování mikroporézních částic do určitého tvaru. Byly vyvinuty ještě další metody a velké množství různých variací základních technik.

Mikroporézní polymerní produkty jsou velmi zajímavé vzhledem k četným možnostem svého použití. Mezi možné aplikace patří jak razítkovací polštářky a podobné výrobky, tak prodyšné fólie se vzhledem kůže a nebo filtrační média. Běžné použití je však poměrně skrovné. Běžně používané metody mají totiž různé omezení, která jsou na závadu mnohostrannosti požadované pro rozšíření možností použití mikroporézních produktů.

Jak bylo uvedeno, určité ob-  
chodně dostupné mikroporézní polymerní produkty se vy-  
rábějí technikou jaderného bombardování. Touto metodou  
je možno dosáhnout jen ~~poněkud~~ úzké distribuce velikostí  
pórů, avšak aby se zabránilo degradaci polymeru během  
přípravy, musí být objem pórů relativně malý (tj méně  
než asi 10 % prázdného prostoru). Mnohé polymery nejsou  
při této metodě použitelné, poněvadž jim chybí schop-  
nost leptání. Dále metoda vyžaduje použití relativně  
tenké fólie nebo filmu polymeru a pečlivý rozbor techno-  
logie, aby nedocházelo ke "zdvojené stopě", která má za  
následek vznik příliš velkých pórů.

Klasická inverze fází byla  
rovněž komerčně použita pro výrobu mikroporézních poly-  
merů z acetátu celulózy a určitých dalších polymerů.  
Klasická inverze fází byla detailně popsána R. E. Kes-  
tingem v Synthetic Polymeric Membranes, Mc Graw-Hall,  
1971. Konkrétně na str. 117 této práce se explicitně  
uvádí, že klasická inverze fází předpokládá použití  
alespoň tří komponent - polymeru, rozpouštědla tohoto  
polymeru a nerozpouštědla tohoto polymeru.

Je možno rovněž uvést patent  
USA č. 3 945 926, který popisuje výrobu membrán z poly-

karbonátové pryskyřice, které vznikají z roztoku obsahujícího pryskyřici, rozpouštědlo a botnací činidlo a/nebo nerozpouštědlo. V řádkách 42 a 47, sloupce 15 tohoto patentu se uvádí, že v úplné nepřítomnosti botnacího činidla inverze fází obvykle neprobíhá a že při nízkých koncentracích botnacích činidel se vyskytují struktury s uzavřenými buňkami.

Z předcházejícího rozboru je zcela zřejmé, že klasická inverze fází vyžaduje použití rozpouštědel systému při teplotě místnosti, takže polymery jako acetát celulózy nemohou být nahrazeny mnoha dalšími užitečnými polymery. Také z hlediska technologie bude klasická inverze fází obvykle omezována na tvorbu filmů vzhledem k velkému množství používaného rozpouštědla, které se pak musí odstranit. Je rovněž zřejmé, že klasická inverze fází vyžaduje pro získání struktur žádané konfigurace relativně vysokou úroveň kontroly procesu. Je tedy nutno pečlivě kontrolovat relativní koncentrace rozpouštědla, nerozpouštědla a botnacího činidla, jak je uvedeno ve sloupcích 14 až 16 patentu USA č. 3 945 926. Obráceně, jestliže je třeba změnit počet, velikost a homogenitu výsledné struktury, je nutno modifikovat výše popsané parametry metodou postupného přibližování.

Další mikroporézní polymery, obchodně dostupné, se vyrábějí slinováním mikroporézních částic polymerů od nízkotlakého polyethylenu po polyvinylidenfluorid. Nicméně je touto metodou obtížné získat produkt s úzkou distribucí velikosti pórů, který je vyžadován pro mnohé aplikace.

~~Různá~~ Další obvyklou metodou, která byla předmětem značného úsilí, je zahřívání polymeru s různými kapalinami za vzniku disperze nebo roztoku, následující ochlazení a odstranění kapaliny a rozpouštědlem nebo podobně. Tato metoda je popsána v těchto patentech USA (uvádějí se pouze reprezentativně, nikoli vyčerpávajícím způsobem): 3 607 793, 3 378 507, 3 310 505, 3 748 287, 3 536 796, 3 308 073 a 3 812 224. Všeobecně se nevěří, že by tato metoda byla používána komerčně ve významném rozsahu, pokud vůbec používána byla, pravděpodobně proto, že se jí nedostává ekonomické proveditelnosti jednotlivých dříve vyvinutých postupů. Také dřívější postupy neumožňují přípravu mikroporézních polymerů, které by kombinovaly relativně mikrocelulární strukturu s velikostí pórů a distribucí velikostí pórů, jaké jsou obvykle žádány.

Ve vztahu k mikroporézním polymerům získaným dosud známými způsoby nebyl žádný z do-

sud známých způsob schopen poskytovat olefinické nebo oxidační polymery, jejichž větší část pórů má velikost v rozmezí asi 0,1 až asi 5  $\mu\text{m}$ , přičemž mají relativně úzkou distribuci velikostí pórů a současně vykazují vysoký stupeň jednotnosti velikosti pórů v celém vzorku. Některé dříve známé olefinické nebo oxidační polymery měly velikost pórů v uvedeném rozmezí, ale bez relativně úzké distribuce velikosti pórů, což je činilo málo vhodným v aplikačních oblastech, jako je filtrace, které vyžadují vysoký stupeň selektivity. Navíc známé mikroporézní olefinické nebo oxidační polymery, o kterých lze říci, že mají relativně úzké distribuce velikosti pórů, mívají absolutní velikosti pórů, které leží mimo výše uvedené rozmezí a většinou jsou podstatně menší, pro použití v oblastech, jako je ultrafiltrace. Konečně, některé známé olefinické polymery měly velikost pórů v uvedeném rozmezí a poměrně úzkou distribuci velikostí pórů. Avšak tyto materiály se vyráběly metodami, jako je dloužení, které uděluje výslednému anisotropnímu materiálu vysoký stupeň orientace a tak jej činí nežádoucím pro mnohé aplikační oblasti. Lze vyvodit, že existovala potřeba mikroporézních olefinických a oxidačních polymerů o velikosti pórů v rozmezí asi 0,1 až 5  $\mu\text{m}$  a charakterizovaných relativně úzkou distribucí velikostí isotropních pórů.

Dalším větším nedostatkem mnoha dosud dostupných mikroporézních polymerů byla nízká průtoková rychlost těchto polymerů při použití ve strukturách, jako jsou mikrofiltrační membrány. Jedním z hlavních důvodů pro takto nízké průtokové rychlosti je typicky malý prázdný objem mnoha těchto polymerů. Asi 20 % polymerní struktury, nebo méně, může tvořit "prázdný" objem, skrz který může protékat filtrát a zbývajících 80 % struktury je polymerní pryskyřice, která tvoří mikroporézní strukturu. Existovala tedy také potřeba mikroporézních polymerů s vysokou úrovní prázdného objemu, zvláště vzhledem k olefinickým polymerům.

Je tedy úkolem vynálezu vyvinout mikroporézní polymerní produkty charakterizované relativní homogenitou a úzkými distribucemi velikostí pórů. Cílem vynálezu je rovněž objevit způsob, který by dovoľoval ekonomickou výrobu mikroporézních polymerů.

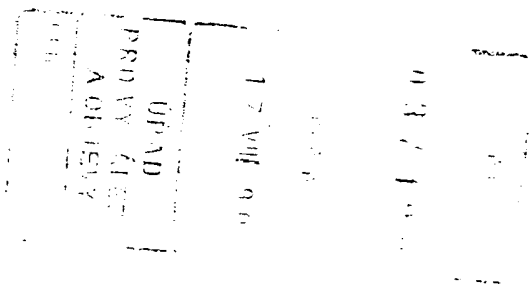
Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je homogení trojrozměrný mikroporézní útvar, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje syntetický termoplastický polymer, vybraný ze skupiny tvořené olefinickými polymery, oxidačními polymery a jejich směsmi, přičemž daný útvar má průměrnou velikost pórů  $P$  0,1 až 5  $\mu m$  a hodnotu ostrosti  $S$  1 až 10.

Útvar podle vynálezu se připravuje tak, že se směs syntetického termoplastického polymeru a kompatibilní kapaliny zahřívá na teplotu a po dobu nutnou k vytvoření homogenního roztoku, tento roztok se nechá zaujmout požadovaný tvar, roztok o požadovaném tvaru se chladí rychlostí a na teplotu nutnou k iniciaci termodynamicky nerovnovážného rozdělení fází kapalina-kapalina, v chlazení se pokračuje do vzniku pevné látky, načech se z výsledné pevné látky odstraní alespoň část kapaliny za vzniku mikroporézní polymerní struktury.

Vynález překvapivě umožňuje převést kterýkoli syntetický termoplastický polymer na mikroporézní materiál. Způsob podle vynálezu se používá pro olefinické polymery a oxidační polymery.

Použitelnými neakrylickými polyolefiny jsou nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid, terpolymery akrylonitril-butadien-styren, kopolymery styren-akrylonitril, kopolymery styren-butadien, poly-(4-methyl-1-penten) a chlorovaný polyethylen.



Použitelným akrylickým polyolefinem je ~~ještě~~ polymethylmethakrylát.

Polyfenylenoxid je představitelem použitelných oxidačních polymerů.

Pro provádění způsobu podle vynálezu je třeba nejprve vybrat syntetický termoplastický polymer, který má být převeden na mikroporézní materiál. Po výběru polymeru následuje výběr vhodné kompatibilní kapaliny a reaktivních množství polymeru a kapaliny, kterých se má použít. Je samozřejmě možno použít směsí jednoho nebo více polymerů. V praxi se polymer a kapalina zahřívá za míchání na teplotu nutnou pro vznik čirého homogenního roztoku. Jestliže roztok nevzniká při kterékoli koncentraci kapaliny, je kapalina nevhodná a nelze ji použít s daným polymerem.

Z důvodů selektivity není možno absolutně předpovídat vhodnost určité kapaliny ve směsi s určitým polymerem. Je však možno uvést některé použitelné obecné zásady. Tak je-li používaný polymer nepolární, jsou pravděpodobněji použitelné nepolární kapaliny s podobnými parametry rozpustnosti při teplotě roztoku. Jestliže nejsou tyto parametry k dispozici, je možno pro obecnou představu použít snadněji

dosažitelných parametrů rozpustnosti pro teplotu místnosti. Podobně u polárních polymerů přicházejí nejprve v úvahu polární organické kapaliny s podobnými parametry rozpustnosti. Rovněž by měla být srovnávána relativní polarita nebo nepolarita kapaliny s relativní polaritou nebo nepolaritou polymeru. Navíc kapaliny použitelné pro hydrofóbní polymery mají obecně mít malou nebo žádnou rozpustnost ve vodě. Na druhé straně polymery, které mají tendenci k hydrofilitě, budou obecně vyžadovat kapalinu s určitou rozpustností ve vodě.

Jako vhodné kapaliny byly nalezeny určité druhy různých typů organických sloučenin, zahrnujících alifatické a aromatické kyseliny, alifatické, aromatické a cyklické alkoholy, aldehydy, primární a sekundární aminy, aromatické a ethoxylované aminy, diaminy, amidy, estery a diestery, ethery, ketony a různé uhlovodíky a heterocykly. Je však třeba uvést, že je nutno brát v úvahu značnou selektivitu. Tak například ne všechny nasycené alifatické kyseliny budou použitelné; a dále ne všechny kapaliny použitelné pro polyethylen o vysoké hustotě nebudou nutně použitelné například pro polystyren.

Je výhodné, že použitelné poměry polymeru a kapaliny pro kterýkoli jednotlivý

system lze snadno odvodit ze srovnání parametrů, které budou diskutovány v dalším.

Je třeba brát vřhled na to, že používají-li se směsi jednoho nebo více polymerů, musejí být použitelné kapaliny obecně vhodné pro práci se všemi těmito polymery. Může se však stát, že polymerní směs má takové vlastnosti, že kapalina nemusí být vhodná pro všechny použité polymery. Například jestliže jedna nebo více polymerních složek je přítomno v relativně tak malém množství, že podstatně neovlivňují vlastnosti směsi, musí být použita kapalina pouze vhodná pro hlavní polymer nebo polymery.

Dále, zatímco většina použitelných látek je kapalných za teploty okolí, mohou být používány látky, které jsou pevné za teploty místnosti, pokud vytvářejí s polymerem roztoky za zvýšených teplot a pokud tyto látky nenarušují vznik mikroporézní struktury. Konkrétněji, je možno použít pevné látky, pokud dochází během chlazení k rozdělení fází kapalina-kapalina spíše než rozdělení kapalina-pevná látka, což bude diskutováno dále. Množství použitelné kapaliny se může obecně pohybovat od asi 10 do asi 90 %.

Jak je uvedeno, může být použit kterýkoli syntetický termoplastický polymer, pokud zvolená kapalina s ním tvoří roztok a pokud zahuštěním vzniká během rozdělení fází při chlazení kontinuální fáze polymeru, jak bude podrobněji popsáno níže. Pro objasnění rozsahu použitých systémů polymer-kapalina je možno uvést krátký výčet takovýchto systémů.

Při vytváření mikroporézních polymerů z polypropylenu byly nalezeny použitelnými alkoholy jako 2-benzylamino-1-propanol a 3-fenyl-1-propanol, aldehydy jako salicylaldehyd, amidy jako N,N-diethyl-m-toluamid, aminy jako N-hexyldiethanolamin, N-benzenyldiethanolamin, amid kyseliny kokosové a diethanolaminu, benzylamin, N,N-bis- $\beta$ -hydroxyethyl-cyklohexylamin, difenylamin a 1,12-diaminododekan, estery jako methylbenzoát, benzylbenzoát, fenylsalicylát, methylsalicylát a dibutylftalát a ethery jako difenylether, 4-bromdifenylether a dibenzylether. Dále jsou použitelné halogenované uhlovodíky jako 1,1,2,2-tetrabromethan a uhlovodíky jako trans-stilben a další alkyl- nebo arylfosfity, stejně jako ketony, například methyl-nonylketon.

Při vytváření mikroporézních polymerů z polyethylenu o vysoké hustotě byly nalezeny použitelnými nasycené alifatické kyseliny jako dekanová kyselina, primární nasycené alkoholy jako decylalkohol a 1-dodekanol, sekundární alkoholy jako 2-undekanol a 6-undekanol, ethoxylované aminy jako N-lauryldiethanolamin, aromatické aminy jako N,N-diethylanilin, diestery jako dibutylsebakát, a dihexylsebakát a ethery jako difenylether a benzylether. Dále jsou použitelné halogenované sloučeniny jako oktabromdifenyl, hexabrombenzen a hexabromcyklodekan, uhlovodíky jako 1-hexadekan, difenylmethan a naftalen, aromatické sloučeniny jako acetofenon a další organické sloučeniny jako alkyl- nebo aryl-fosfity a chinolin a ketony jako methylnonylketon.

Při vytváření mikroporézních polymerů z polyethylenu o nízké hustotě byly nalezeny použitelnými tyto kapaliny: nasycené alifatické kyseliny zahrnující hexanovou kyselinu, kaprylovou kyselinu, dekanovou kyselinu, undekanovou kyselinu, laurovou kyselinu, myristovou kyselinu, palmitovou kyselinu a stearovou kyselinu, nenasyčené alifatické kyseliny zahrnují olejovou kyselinu a erukovou kyselinu, aromatické kyseliny zahrnující benzoovou kyselinu, fenylstearovou kyselinu, polystearovou kyselinu a xylylbehenovou kyselinu

a další kyseliny zahrnující větvené karboxylové kyseliny o průměrné délce řetězce 6, 9 a 11 uhlíkových atomů, kyseliny tallového oleje a pryskyřičná kyseliny, primární nasycené alkoholy zahrnující 1-oktanol, nonylalkohol, decylalkohol, 1-dekanol, 1-dodekanol, tridecylalkohol, cetylalkohol a 1-heptadekanol, primární nenascené alkoholy zahrnující undecylanylalkohol a oleylalkohol, sekundární alkoholy zahrnující 2-oktanol, 2-undekanol, dinonylkarbinol a diundecylkarbinol a aromatické alkoholy zahrnující 1-fenylethanol, 1-fenyl-1-pentanol, nonylfenol, fenylstearylalkohol a 1-naftol. Další použitelné hydroxylové sloučeniny zahrnují polyoxyethylenethery oleylalkoholu a polypropylenglykolu o průměrné číselné molekulové hmotnosti kolem 400. Další použitelné kyseliny zahrnují cyklické alkoholy jako 4-t-butylxyklohexanol a methanol, aldehydy zahrnující salicylaldehyd, primární aminy jako oktylamin, tetradecylamin a hexadecylamin, sekundární aminy jako bis-(1-ethyl-3-methylpentyl)amin a ethoxylované aminy zahrnující N-lauryldiethanolamin, amid oleinové kyseliny a diethanolaminu, N-stearyldiethanolamin a amid kyseliny kokosové a diethanolaminu.

Mezi další použitelné kapaliny patří aromatické aminy zahrnující N-sek.butylanilin, do-

decylanilin, N,N-dimethylanilin, N,N-diethylanilin, p-toluidin, N-ethyl-o-toluidin, difenylamin a aminodifenylmethan, diaminy zahrnující N-erukoyl-1,3-propandiamin a 1,8-diamino-p-methan, další aminy zahrnující větvené tetraminy a cyklododecylamin, amidy zahrnující amid kyseliny kokosové, hydrogenovaný amid kyseliny oleinové, okta-decylamid, erukamid, N,N-diethyltoluamid a N-trimethylolpropanstearamid, nasycené alifatické estery zahrnující methylkaprylát, ethyllaurát, isopropylmyristát, ethylpalmitát, isopropylpalmitát, methylstearát, isobutylstearát a tridecylstearát, nenasyčené estery zahrnující stearylakrylát, butylundecylenát a butyloleát, alkoxyestery zahrnující butoxyethylstearát a butoxyethyloleát, aromatické estery zahrnující vinylfenylstearát, isobutylfenylstearát, tridecylfenylstearát, methylbenzoát, ethylbenzoát, butylbenzoát, benzylbenzoát, fenyllaurát, fenylsalicylát, methylsalicylát a benzylacetát a diestery zahrnující dimethyl-fenylendistearát, diethylftalát, dibutylftalát, diisooktylftalát, dikapryladipát, dibutylsebakát, dihexylsebakát, diisooktylsebakát, dikaprylsebakát a dioctylmaleát. Mezi další použitelné kapaliny patří estery polyethylenglykolu zahrnující difenylstearát polyethylenglykolu (o číselném průměru molekulové hmotnosti asi 400), polyhydroxylové estery zahrnující

ricinový olej (triglycerid), glycerolmonostearát, glycerolmonooleát, glyceroldistearát, glyceroldioleát a trimethylolpropanmonofenylstearát, ethery zahrnující difenylether a benzylether, halogenované sloučeniny zahrnující hexachlorcyklopentadien, oktabromdifenyl, dekabromdifenyloxid a 4-bromdifenylether, uhlovodíky zahrnující 1-nonen, 2-nonen, 2-undecen, 2-heptadecen, 2-nonadecen, 3-eikosen, 9-nonadecen, difenylmethan, trifenylmethan a trans-stilben, alifatické ketony zahrnující 2-heptanon, methylnonylketon, 6-undekanon, methylundecylketon, 6-tridekanon, 8-pentadekanon, 11-pentadekanon, 2-heptadekanon, 8-heptadekanon, methylheptadecylketon, dinonylketon a distearylketon, aromatické ketony zahrnující acetofenon a benzofenon a další ketony zahrnující xanthon. Mezi další použitelné kapaliny patří sloučeniny fosforu zahrnující trixylenylfosfát, polysiloxany, Muget hyacinth (An Merigenaebler, Inc), Tetpineol Prime No. 1 (Givaudan-Delawanna, Inc), Bath Oil Fragrance #5S64 K (International Flavor a Fragrance, Inc), Phosolere P315C (organofosfit), Phoslere P576 (organofosfit), styrenovaný nonylfenol, chinolin a chinolidin.

Pro vytváření mikroporézních polymerních produktů z polystyrenu jsou použitelné tris-halogenované propylfosfáty, aryl- nebo alkylfosfity,

1,1,2,2-tetrabromethan, tribromneopentylalkohol, směs 40 % Voranol C.P. 3000 (polyol ) a 60 % tribromneopentylalkoholu, tris- $\beta$ -chlorethylfosfát, tris-(1,3-dichlorisopropyl)fosfát, trie(dichlorpropyl)fosfát, dichlorbenzen a 1-dodekanol.

Pro vytváření mikroporézních polymerů z polyvinylchloridu jsou použitelné aromatické alkoholy zahrnující methoxybenzyl-alkohol, 2-benzylamino-1-propanol a další kapaliny s obsahem hydroxylových skupin zahrnující 1,3-dichlor-2-propanol. Mezi další použitelné kapaliny patří halogenované sloučeniny zahrnující Firemaster T33P (diester tetrabromftalové kyseliny) a aromatické uhlovodíky zahrnující trans-stilben.

Mikroporézní produkty podle vynálezu mohou být kromě toho vytvářeny z jiných polymerů a kopolymerů nebo směsí. Tak pro vytváření mikroporézních produktů ze styrenbutadienových kopolymerů, jsou použitelné decylalkohol, amid oleinové kyseliny a diethanolaminu, amid kokosové kyseliny a diethanolaminu a difenylamin. Použitelné kapaliny pro vytváření mikroporézních polymerů ze solí kopolymeru ethylen-akrylová kyselina zahrnují amid oleinové kyseliny a diethanolaminu, amid kokosové kyseliny a diethanolaminu, dibutylfta-

lát a difenylether. Mikroporézní polymerní produkty z  
vysoce rázuvzdorného polystyrenu mohou být vytvářeny s  
použitím hexabromdifenyly a alkyl- nebo arylfosfitů.  
Ze směsí polyfenylenoxid-polystyren ("Noryl"- General  
Electric Company) mohou být mikroporézní polymery vy-  
tvářeny s použitím amidu kokosové kyseliny a diethanol-  
aminu, amidu oleinové kyseliny a diethanolaminu, dife-  
nylaminu, dibutylftalátu a hexabromfenolu. Mikroporézní  
polymery ze směsí vysokotlakého polyethylenu a chlorova-  
ného polyethylenu mohou být vyráběny s použitím 1-dode-  
kanolu, difenyletheru a amidu oleinové kyseliny a di-  
ethanolaminu. S použitím 1-dodekanolu mohou být mikro-  
porézní polymerní produkty vyráběny z těchto směsí:  
polypropylen-chlorovaný polyethylen, polyethylen o vysoc-  
ké hustotě-chlorovaný polyethylen, polyethylen o vysoké  
hustotě-polyvinylchlorid a polyethylen o vysoké hustotě/  
a terpolymery akrylonitril-butadien-styren (ABS). Pro vy-  
tváření mikroporézních produktů z polymethylmethakrylátu  
jsou použitelné 1,4-bútandiol a laurová kyselina.

Stanovení množství použité  
kapaliny, jakož i další podrobnosti, jsou popsány v  
souvisejícím čs. patentu č. .... (PV 5609-77).

Jednotlivá množství použité kapaliny budou pravděpodobně určována konečnou aplikací. Jako specifický příklad lze uvést, že z polyethylenu o vysoké hustotě a N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amidu oleinové kyseliny lze vyrábět použitelné mikroporézní produkty s použitím asi 30 až asi 90 hmotnostních % aminu, výhodně z 30 až 70 hmotnostních % aminu. U polyethylenu o nízké hustotě a stejného aminu se použitelné množství kapaliny pohybuje od asi 20 do 50, výhodně od 20 do 80 hmotnostních %. Naproti tomu použije-li se difenyletheru, nemá jeho obsah v systému s polyethylenem o nízké hustotě činit více než asi 80 % kapaliny, výhodně maximum činí 60 %. Jestliže se s polyethylenem o nízké hustotě použije 1-hexadecenu, je možno snadno použít až 90 % kapaliny. Jestliže se s výše popsaným amidem oleinové kyseliny použije polypropylen, může být amin použit v množství asi 10 až 90 %, s výhodou ne více než asi 85 %. U polystyrenu a 1-dodekanolu může koncentrace alkoholu ležet mezi asi 20 a asi 90 %, výhodně mezi asi 30 a asi 70 %. U styren-butadienových kopolymerů se obsah aminu pohybuje mezi asi 20 a asi 90 %. Jestliže se použije systému dekanolu a styren-butadienového kopolymeru (SBR), může se množství kapaliny pohybovat od asi 40 do asi 90 %, u difenylaminu je vhodný obsah kapaliny v roz-

mezi asi 50 až asi 80 %. Jestliže se vytvářejí mikroporézní polymery z aminu a kopolymeru ethylen-akrylová kyselina, může se obsah kapaliny pohybovat v rozmezí asi 30 až asi 70 %, u difenyletheru se může obsah kapaliny pohybovat od asi 10 do asi 90 %, jak tomu je v případě, že se jako rozpouštědlo použije dūbutylftalát.

Vzniklý roztok polymeru v kapalině je pak možno nechat zaujmout jakýkoli žádaný tvar nebo konfiguraci. Obecně v závislosti na použitém systému se může tloušťka výrobku pohybovat od tenkého filmu asi 1 mm nebo méně až k relativně tlustému bloku o tloušťce asi 6,35 cm nebo ještě více. Schopnost mikroporézního materiálu tvořit bloky tak umožňuje jeho zpracování do jakéhokoli žádaného složitého tvaru s použitím běžného vytlačování, vstřikování nebo dalších podobných metod. Praktické úvahy při stanovení rozmezí tloušťky, kterou lze získat z daného systému, vycházejí z rychlosti vzrůstu viskozity v systému během chlazení. Obecně čím je vyšší viskozita, tím tlustší může být struktura. Podle toho může struktura mít jakoukoli tloušťku, pokud nedojde k většímu rozdělení fází, tj. dokud nejsou vizuálně patrné dvě rozlišitelné vrstvy.

Jedním z prostředků charakterizace struktur podle vynálezu je faktor ostrosti "S". Faktor S se stanovuje analýzou merkurimetrických křivek pro danou strukturu. Všechny merkurimetrické údaje uváděné v tomto textu byly získány s použitím Micromeritics Mercury Penetration Porosimeter, Model 910. Hodnota S je definována jako poměr tlaku, při kterém pronikne 85 % rtuti, k tlaku, při kterém pronikne 15 % rtuti. Tento poměr přímo udává změny v průměru pórů u středních 70 % pórů ve vzorku, poněvadž průměr pórů je roven 176,8 děleno tlakem v psi.

Hodnota S je pak poměr průměru pórů, při kterém pronikne 15 % rtuti, k průměru pórů, při kterém pronikne 85 % rtuti. Oblast 1 až 15 a 85 až 100 % rtuti se při stanovení faktoru S zanedbává. Oblast 0 až 15 % se zanedbává proto, že penetrace v této oblasti může probíhat v trhlinách, které jsou důsledkem lámání mrazem, kterému byl materiál vystaven před merkurimetrickou zkouškou. Oblast 65 až 100 % se zanedbává proto, že údaje v tomto rozmezí mohou být spíše důsledkem stlačení vzorku než skutečného pronikání rtuti do pórů. Hodnoty S se pohybují od asi 1 do asi 30, výhodně od asi 1 do asi 10 a ještě výhodněji od asi 6 do asi 9.

Avšak je-li velikost pórů materiálu asi 0,2 až asi 5  $\mu\text{m}$ , bude hodnota  $S$  činit asi 5 až asi 10. Takovéto hodnoty  $S$  pro olefinické a oxidační polymery vykazující mikroporozitu uvedené velikosti nebyly dosud zná-  
mé, s výjimkou vysoce orientovaných tenkých filmů, vyráběných technikou dloužení. Jak bylo uvedeno výše, porézní polymery podle vynálezu jsou v podstatě isotropní. Průřez kteroukoli prostorovou rovinou polymeru bude tedy vykazovat tytéž strukturní rysy.

Velikosti pórů nebuněčných struktur podle vynálezu se obvykle pohybují od asi 0,05 do asi 5  $\mu\text{m}$ , výhodně od asi 0,1 do asi 5  $\mu\text{m}$  a ještě výhodněji od asi 0,2 do 1,0  $\mu\text{m}$ .

Je zřejmé, že překvapujícím znakem vynálezu je schopnost vyrábět isotropní mikroporézní struktury z olefinických a oxidačních polymerů o porozitě v rozmezí asi 0,2 až asi 5  $\mu\text{m}$  a hodnotě ostro-  
tosti asi 1 až asi 10. Je zvláště překvapující, že tyto struktury mohou být vyráběny nejen ve formě tenkých filmů, ale i bloků a složitých tvarů.

### P ř í k l a d 1

Tento příklad demonstruje vznik nebuněčného produktu podle vynálezu chlazením homogenního roztoku 40 % polypropylenu a 60 % dibutylftalátu. Roztok byl vytlačován na chlazený pás při tloušťce asi 0,25 mm a rychlost chlazení přesahovala 2400 °C. Na povrch pásu těsně před místem, na které byl vytlačován roztok, bylo nanášeno větší množství dispersolu. Z výsledného filmu byla odstraněna kapalina a získal se nebuněčný mikroporézní produkt.

### P ř í k l a d 2

Tento příklad demonstruje vytváření nebuněčného produktu podle vynálezu chlazením homogenního roztoku 25 % polypropylenu a 75 % N,N-bis-(2-hydroxyethyl)amidu oleinové kyseliny. Z výsledného filmu byla odstraněna kapalina a získal se nebuněčný mikroporézní produkt.

Produkty z příkladů 1 a 2 byly analyzovány merkurimetrickou metodou. Je zřejmé, že oba produkty mají obecně úzkou distribuci velikostí

pórů, ale produkt příkladu 2 vykazuje distribuci mnohem užší než produkt příkladu 1. Produkt příkladu 1 má vypočtenou hodnotu  $S = 24,4$ , zatímco produkt příkladu 2 má vypočtenou hodnotu  $S$  pouze  $8,8$ . Průměrná velikost pórů v příkladu 1 je však velmi malá,  $0,096 \mu\text{m}$ , zatímco průměrná velikost pórů produktu příkladu 2 je  $0,589 \mu\text{m}$ .

~~Předmět vynálezu:~~

~~PŘEDMĚT VYVÁLEŽU~~  
PATĚNTOVÉ NAROXY

1. Homogenní trojrozměrný mikroporézní útvar vyznačující se tím, že obsahuje syntetický termoplastický polymer, vybraný ze skupiny tvořené olefinickými polymery, oxidačními polymery a jejich směsmi, zahrnující nízkohustotní polyethylen, vysokohustotní polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid, terpolymery akrylonitril-butadien-styren, kopolymery styren-akrylonitril, kopolymery styren-butadien, poly-(4-methyl-1-penten), chlorovaný polyethylen, polymethylmethakrylát a polyfenylenoxid, přičemž daný útvar má průměrnou velikost pórů  $P$  0,1 až 5  $\mu\text{m}$  a hodnotu ostrosti  $S$  1 až 10.

*na'roku*  
2. Útvar podle ~~body~~ 1 vyznačující se tím, že polymer je tvořen olefinickým polymerem.

*na'roku*  
3. Útvar podle ~~body~~ 2 vyznačující se tím, že polymer je tvořen neakrylickým polyolefinem.

*na'roku*  
4. Útvar podle ~~body~~ 3 vyznačující se tím, že polymer je vybrán ze skupiny tvořené vysokohustotním polyethylenem, nízkohustotním polyethylenem, polypropylenem, polystyrenem, polyvinylchloridem, terpolymery akrylonitril-butadien-styren, kopolymery styren-akrylonitril, kopolymery styren-bute-

dien, poly-(4-methyl-1-penten)em a chlorovaným polyethylenem.

5. Útvar podle <sup>nároku</sup> ~~body~~ 2 významující se tím, že polymer je tvořen akrylickým polyolefinem.

6. Útvar podle <sup>nároku</sup> ~~body~~ 5 významující se tím, že polymer je tvořen polymethylmethakrylátem.

7. Útvar podle <sup>nároku</sup> ~~body~~ 1 významující se tím, že polymer je tvořen oxidačním polymerem.

8. Útvar podle <sup>nároku</sup> ~~body~~ 7 významující se tím, že polymer je tvořen polyfenylenoxidem.

9. Útvar podle <sup>nároku</sup> ~~body~~ 1 významující se tím, že průměrná velikost pórů je 0,1 až 1,0  $\mu\text{m}$ .

10. Útvar podle <sup>na rohu</sup> ~~body~~ 1 vyznačující se tím, že průměrná velikost pórů je 0,2 až 1  $\mu$ m a hodnota S je 5 až 10.

11. Způsob <sup>na rohu</sup> ~~podle body~~ 11 přípravy útvaru podle ~~body~~ 1 vyznačující se tím, že se směs syntetického termoplastického polymeru a kompatibilní kapaliny zahřívá na teplotu a po dobu nutnou k vytvoření homogenního roztoku, tento roztok se nechá zaujmout požadovaný tvar, roztok o požadovaném tvaru se ochladí rychlostí a na teplotu nutnou k iniciaci termodynamicky nerovnovážného rozdělení fází kapalina-kapalina, v chlazení se pokračuje do vzniku pevné látky, načež se z výsledné pevné látky odstraní alespoň část kapaliny za vzniku mikropórní polymerní struktury.

12. Způsob <sup>na rohu</sup> ~~podle body~~ 11 vyznačující se tím, že se odstraní všechna kapalina.

13. Způsob <sup>na rohu</sup> ~~podle body~~ 11 nebo 12 vyznačující se tím, že se použije směs obsahující 10 až 90 % hmotnostních kapaliny.

14. Způsob podle <sup>nařadu</sup> bodu 11

nebo 12 vyznačující se tím, že homogenní roztok se při chlazení odlévá do tvaru fólie.

15. Způsob podle <sup>nařadu</sup> bodu 11

nebo 12 vyznačující se tím, že homogenní roztok se při chlazení odlévá do tvaru bloku.

16. Způsob podle <sup>nařadu</sup> bodu 11

nebo 12 vyznačující se tím, že blok má tloušťku 6,35 cm.

17. Způsob podle <sup>nařadu</sup> bodu 11

nebo 12 vyznačující se tím, že homogenní kapalina je při chlazení nalévána na substrát, který tvoří na povrchu mikroporézního polymeru, který je ve styku se substrátem, nebuněčný povlak.

Zastupuje:

