



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

218 418 B

(21) A bejelentés ügyszáma: P 95 02027

(22) A bejelentés napja: 1994. 01. 21.

(30) Elsőbbségi adatok:

08/008,276 1993. 01. 22. US

08/148,440 1993. 11. 08. US

(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/US 94/00495

(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 94/17130

(51) Int. Cl.⁷

C 08 J 9/00

C 08 G 73/02

C 08 G 73/04

(40) A közzététel napja: 1996. 05. 28.

(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 2000. 08. 28.

(72) Feltalálók:

Hedstrand, David M., Midland, Michigan (US)

Tomalia, Donald A., Midland, Michigan (US)

(73) Szabadalmaz:

The Dow Chemical Co., Midland, Michigan (US)

(74) Képviselő:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54) **Kis pórusú habok és blendek, valamint eljárás ezek előállítására**

KIVONAT

A találmány tárgya eljárás kis pórusú habok előállítására, mely eljárás során göcképező szerként módosított, tömör csillagpolimereket, amelyek egy monomerből felépülő, nagymértékben elágazó belső szerkezettel és egy eltérő monomerből felépülő külső szerkezettel – ami hidrofób külső héjat szolgáltat – rendelkeznek, és amelyek részecskeátmérője körülbelül 5–1000 nm közötti, alkalmaznak, továbbá alkalmaznak egy mát-

rixpolimert és a hab kialakítására egy fizikai habosítószert.

A találmány tárgya a fenti eljárással előállított, kis pórusú hab is, mely egy módosított, tömör csillagpolimert és egy mátrixpolimert tartalmaz.

A találmány tárgya továbbá egy polimer blend, mely módosított, sűrű csillagpolimert és egy mátrixpolimert tartalmaz.

HU 218 418 B

A találmány tárgya kis pórusú habok és blendek, valamint eljárás ezek előállítására. Még közelebből a találmány tárgya kis pórusú habok előállításában módosított, tömör csillagpolimerek alkalmazása gócképező szerként.

Habosítószer alkalmazásával végzett habok előállítási folyamatában gócképező szerekre van szükség abból a célból, hogy olyan buborékok kialakulását iniciálják, amelyek elég nagyok ahhoz, hogy tovább növekedjenek, inkább, minthogy összeomoljanak, illetve feloldódjanak. Nagy pórusú habok, mint például azok, amelyek 100 μm -nél nagyobb átmérőjű pórusokat tartalmaznak, előállításukban kis tömeg%-ban viszonylag nagy, oldhatatlan, szerves részecskék, mint például talkum, gyakran elősegítik a kívánt számú buborékok kialakulását.

A kis pórusú habok (azaz olyan habok, amelyekben a pórusátmérő 100 μm -nél kisebb) kialakításánál a gócképező részecskék számát növelni kell abból a célból, hogy az adott végső sűrűségű termék előállításához szükséges pórusok számát növeljük. Kis pórusú habok kialakításához a hagyományos gócképező szer alkalmazása az alábbi két ok miatt nem kívánatos: 1) a szükséges számú részecskék bevezetésénél a gócképező szer mennyisége (tömeg%) megnő; 2) a részecskék általában túl nagy térfogatúak, és ily módon a pórusok nagy részét kitöltik. Ezek a hagyományos gócképező szerrel együtt járó tényezők problémákat okozhatnak mind (i) az anyagok feldolgozásában, mint például a gócképező szer inhomogén elkeverődése vagy a feldolgozógépen okozott dörzsölőhatás, mind (ii) a habtermék tulajdonságaiban, mint például megnövekedett sűrűség vagy csökkent szigetelőhatékonyság.

A mátrixpolimerben cink-sztearát beadagolása által kisebb gócképezők képződnek. A sóból képződött micellá szerű aggregátumok gócképezőként funkcionálnak, azonban ezen gócképezőknek a részecskeméret-tartománya meglehetősen széles lehet, ami nem egységes gócképeződéshez vezet.

Kis pórusú habokat homogén gócképzéssel is előállíthatunk (azaz nincs gócképező anyag) nagy nyomáson. Hátrányos, hogy ez a technika a nyomás alatt lévő polimer mátrixon belüli véletlenszerű fluktuációtól függ, amit nehéz szabályozni, és aminél meghatározóvá válhat a véletlenszerű heterogén gócképezők (azaz nem szándékos szennyező anyagok) jelenléte. A fentiekből következik, hogy új, megbízható eljárásokra van szükség az eddig ismert eljárások hátrányainak kiküszöbölésére.

Az utóbbi időben tömör csillagpolimerként, vagy -dendrimerként, vagy STARBURST márkanév alatt (gyártó cég: Dendritech Inc.) hivatkozott polimereket (a következőkben: dendrites polimerek) fejlesztettek ki. A dendrites polimerek radiális szimmetriával szabályos dendrites elágazó molekulafelépítéssel jellemezhetők. Ezekre a radiálisan szimmetrikus molekulákra oly módon hivatkoznak, hogy ezek „csillagszétrobbanás-topológiával (starburst topology)” rendelkeznek. Ezeket a dendrites polimereket oly módon készítik, amely lehetővé teszi, hogy egy iniciátormag körül koncentrikus

dendrites sorok alakuljanak ki. A csillagszétrobbanás-topológiát ismétlődő egységek, általában szerves csoportok rendezett sokaságával érik el egy iniciátormag körül koncentrikusan elhelyezkedő dendrites sorokkal; ez úgy jön létre, hogy az egységek (minden egyes soron belül) geometriailag progresszív módon több molekula-generáción át ismétlődnek. Az eredményként kialakult, nagymértékben funkcionális molekulákat „dendrimer” elnevezéssel jelölik a molekulák elágazott (faszerű) szerkezetére, valamint ezek oligomer természetére tekintettel. Így a „tömör csillagoligomer” és „tömör csillagdendrimer” fogalmakat felölelik a „tömör csillagpolimer” és „dendrites polimer” fogalmak. A topológias polimerek – amelyek szabályozott méretű és alakú részeket tartalmaznak – olyan tömör csillagdendrimerek, amelyek reakcióképes végcsoportjaikon keresztül kovalens kötésű hidakat képeznek, ezért nevük „tömör csillag áthidalt dendrimerek” vagy „dendrites áthidalt dendrimerek”. A „tömör csillagpolimer” fogalom magában foglalja a „csillag áthidalt dendrimerek” fogalmat is. A „dendrites polimer” fogalom magában foglalja a „dendrites áthidalt dendrimer” fogalmat is. A „tömör csillagpolimer” és „dendrites polimer” fogalmak egymással felcserélhető módon alkalmazhatók.

Ezeket a tömör csillagpolimereket mind ez ideig oly módon írták le, hogy ezek oldószeroldható, radiálisan szimmetrikus, tömör csillagpolimerek, ahol a tömör csillagpolimer legalább egy, magból eredő ágat tartalmaz, amely ág legalább egy végcsoportot tartalmaz, azaz a feltétellel, hogy (1) a végcsoportok aránya a magelágazásokra vonatkoztatva 2 vagy ennél nagyobb, (2) hogy a térfogategységre eső végcsoportok sűrűsége a polimerben legalább 1,5-szerese egy hasonló maggal és monomer csoportokkal, valamint összemérhető molekulatömeggel és magelágazással rendelkező, nyújtott konvencionális csillagpolimerének, amely nyújtott hagyományos csillagpolimer minden egyes fentiekben jellemzett elágazása csak egy végcsoportot hordoz, és (3) a tömör csillagpolimer molekulatérfogata nem több, mint körülbelül 60–80%-a a fentiekben jellemzett, nyújtott, hagyományos csillagpolimer molekulatérfogatának, amit léptékes Corey–Pauling molekuláris modellek alkalmazásával végzett dimenzionális vizsgálatokkal határozzuk meg, és szabályos dendrites elágazású. Ilyen tömör csillagpolimereket ismertetnek az US 4 507 466; 4 558 120; 4 568 737; 4 587 329 és 4 694 064 számú szabadalmakban, valamint a 0 271 180 számon közzétett európai szabadalmi bejelentésben. Korábban úgy találták, hogy ezen tömör csillagpolimerek méretét, formáját és tulajdonságait a speciális végfelhasználások céljára molekulárisan lehet kialakítani (lásd például a 0 271 180 számon közzétett európai szabadalmi bejelentést). Mindazonáltal sehol nem tanították vagy tanácsolták az ilyen tömör csillagdendrimerek alkalmazását gócképező szerként kis pórusú habok előállításánál.

Úgy találtuk, hogy az olyan tömör csillagpolimerek, amelyeket úgy módosítottunk, hogy felületük hidrofób legyen (a továbbiakban hidrofób, tömör csillagpolimerek), még eléggé összeférhetők ahhoz, hogy egy polimer mátrixban diszpergálódjanak, mégis eléggé eltérők

rők ahhoz, hogy a habosítóeljárás folyamán hatásos gócképezőként funkcionáljanak. A fentieknek megfelelően a találmány tárgya eljárás kis pórusú habok előállítására oly módon, hogy az eljárásban gócképező szerként módosított, tömör csillagpolimereket, amelyek egy monomerből felépülő, nagymértékben elágazó belső szerkezettel és egy eltérő monomerből felépülő külső szerkezettel, ami hidrofób külső héjat szolgáltat, rendelkeznek, és amelyek részecskeátmérője körülbelül 5–1000 nm, alkalmazunk, továbbá alkalmazunk egy mátrix polimert és a hab kialakítására egy fizikai habosítószert. A találmány tárgya továbbá kis pórusú habok, amelyek hidrofób, tömör csillagpolimert és mátrix polimert tartalmaznak. A találmány tárgya továbbá polimer blendek, amelyek hidrofób, tömör csillagpolimerből és mátrix polimerből állnak.

Az egyedi hidrofób, tömör csillagpolimerek gócképezőként történő alkalmazásával a hagyományos gócképező szerrel kapcsolatos problémák többsége kiküszöbölhető. A szintéziseljárások lehetővé teszik, hogy a hidrofób, tömör csillagpolimereket sokkal egyszerűsebb formában állítsuk elő, mint a szokásos módszerekkel, így őrléssel, szilárd részecskék kicsapásával vagy az oldatokon belüli micelláris aggregációval előállított hagyományos gócképezőket. Így a gócképezőket oly módon tervezhetjük és alakíthatjuk ki, hogy egy adott habosítónyomásonál, illetve e fölött is hatásosabban működjenek, mint a hagyományos fizikai habosítószerek.

Leírásunkban „kis pórusú hab” kifejezéssel olyan habokat írunk le, amelyekben az átlagos belső pórusátmérő kisebb mint 100 μm („pórusméret”). Az ilyen habokat különösen nagy szigetelőképességgel bíró, kis tömegű szerkezeti anyagként alkalmazhatjuk.

A tömör csillagpolimerek, amelyek a találmány szerinti hidrofób, tömör csillagpolimerek, nagymértékben elágazó belső szerkezetét adják ismert vegyületek, és például a következő irodalmi helyeken ismertetett eljárásokkal állíthatók elő: US 4 568 737 és 4 587 329 számú szabadalmi leírások, 0 271 180 számon közzétett európai szabadalmi bejelentés és WO 93/14147 számon közzétett nemzetközi szabadalmi bejelentés. A találmány szerinti polimer belső szerkezetének kialakításához előnyös tömör csillagpolimerek a következők: amin- vagy hidroxilvégződésű tömör csillagdendrimerek, mint például aminvégződésű poliamido-amin-dendrimerek („PAMAM”), hidroxilvégződésű poliéter-dendrimerek, aminvégződésű poli(etilén-imin)-dendrimerek („PEI”) és aminvégződésű polipropilén-imin)-dendrimerek („PPI”).

A találmány szerinti, módosított, tömör csillagpolimerek külső szerkezete, ami a külső héj hidrofób természetét adja, hidrofób csoportokból áll. A „hidrofób csoportok” kifejezés alatt olyan csoportokat értünk, amelyeknek a vízhez nincs affinitásuk, a vizet lepergetik, illetve a vizet nem adszorbeálják vagy abszorbeálják [Dictionary of Scientific and Technical Terms, Sybil P. Parker kiadó, 4. kiadás (1989)]. A tömör csillagpolimer felületén elhelyezkedő hidrofób csoportoknak a habok készítésénél alkalmazott mátrixpolimerben oldhatónak, az-

zal elegyedőnek vagy összeférhetőnek kell lenniük, míg a hidrofób, tömör csillagpolimer belsejének alapvetően kisebb mértékben kell a mátrixpolimerben oldhatónak lennie, azzal elegyednie, illetve azzal összeférhetőnek lennie. Előnyös hidrofób csoportok a 4–40 szénatomos, még előnyösebben 4–24 szénatomos szénhidrogén-csoportok. Ezek a hidrofób csoportok tartalmazhatnak oxigén-, nitrogén- vagy kénatomokat, mint például epoxi-, hidroxil-, észter- vagy étercsoportokat. Megemlítjük, hogy ezeknek a csoportoknak szterikusan egymással összeférhetőnek kell lenniük.

A „szterikusan összeférhető” kifejezéssel az olyan szubsztituenscsoportokat jelöljük, amelyek szterikus gátlással egymást nem befolyásolják. A szterikus gátlás kifejezést a következő irodalmi helyen meghatározták szerint értjük [The Condensed Chemical Dictionary, 7. kiadás, Reinhold Publishing Co., N. Y. 893. oldal (1966)], amely szerint: „szterikus gátlás: olyan molekuláris szerkezetnek a jellemzője, amelyben a molekulák atomjainak térbeli elrendeződése olyan, hogy egy adott reakció egy másik molekulával gátolt vagy a sebességében lassított”. Egy másik megközelítés szerint, amint azt D. J. Cram és G. Hammond [Organic Chemistry, 2. kiadás, McGraw-Hill Book Company, N. Y., 215. oldal (1964)] irodalmi helyen ismertetik, szterikus összeférhetőségről akkor beszélhetünk, ha a reagáló vegyületek szubsztituenseinek fizikai kiterjedése nem szorol olyan térfogati határok közé, amely térfogat már nem elegendő normális viselkedésük kifejtéséhez.

Az ilyen szénhidrogén-csoportok magukban foglalják a 4–40 szénatomos, lineáris alkilcsoportokat, amelyek adott esetben a következő csoportokkal, egymástól függetlenül, szubsztituáltak: hidroxil-, 1–10 szénatomos alkil-, 1–10 szénatomos alkoxi-, fenil- vagy 1–5, 1–5 szénatomos alkil- vagy 1–5 szénatomos alkoxicsoporthal szubsztituált fenilcsoport, fenoxi- vagy 1–5 szénatomos alkil- vagy 1–5 szénatomos alkoxicsoporthal szubsztituált fenoxicsoporthal. Az ilyen szénhidrogén-csoportokra példaként megemlítjük a hexil-, oktadecil-, etil-hexil-, toлил-decil-, anizil-dodecil-, 3-fenoxi-2-hidroxi-1-propil-, (4-metil)-fenoxi-2-hidroxi-1-propil-, (4-metoxi)-fenoxi-2-hidroxi-1-propil-, telechelikus polimerek [amely polimerek végükön egyetlen funkcionális csoportot tartalmaznak, amint azt a következő irodalmi helyen ismertetik: Telechelic Polymers – Synthesis and Applications, Eric Goethels kiadó, CRC Press (1989)] epoxicsoporthal felnyitásával képződő 2-hidroxi-alkil-csoportok és a 2-hidroxi-alkil-csoportok hidroxilcsoportjainak alkilezésével kialakított alkoxicsoporthal.

A találmányunk szerinti hidrofób, tömör csillagpolimereket oly módon állíthatjuk elő, hogy a nagymértékben elágazó belső szerkezetű, tömör csillagpolimereket hidrofób végcsoportokkal vagy a habkészítéshez alkalmazott mátrixpolimerhez kémiaiilag hasonló vagy azzal összeférhető végcsoportokkal zárjuk le. A lezáróreakciót a jelen lévő reakcióképes csoportoknak megfelelő bármely hagyományos eljárással kivitelezhetjük. Ilyen lezáróreakciókat találhatunk például a következő irodalmi helyeken: Jerry March: Advanced Organic Chemist-

ry, 3. kiadás, John Wiley & Sons, N. Y. (1985) és az US 4 558 120 számú szabadalmi leírás, 12. oszlop.

Egy ilyen módosítást például oly módon kivitelezhetünk, hogy az aminvégződésű vagy hidroxilvégződésű tömör csillagdendrimereket, amelyek a belső szerkezetet szolgáltatják, egy megfelelő szénhidrogén-kloriddal vagy -bromiddal vagy egy megfelelő α,β -epoxiddal reagáltatunk. A reakciót akár a halogenidek vagy az epoxidok esetében előnyösen oly módon kivitelezük, hogy az aminvégződésű vagy hidroxilvégződésű anyagokat minden egyes elérhető terminális amin- vagy hidroxilcsoportra számítva legalább egy ekvivalens halogeniddal vagy epoxiddal érintkeztetjük egy inert oldószer jelenlétében, bázikus vagy neutrális körülmények között. A reakciót körülbelül 20–150 °C hőmérsékleten játszhatjuk le. Szénhidrogén-halogenidként előnyösen primer alkil-kloridokat vagy -bromidokat alkalmazunk, amelyek a bimolekuláris nukleofilsubstitúciós reakcióknak kedvező körülmények között primer szénhidrogén-végződéssel lezárt amin- és étercsoportokat szolgáltatnak. Epoxidként előnyösen olyan epoxidokat alkalmazunk, amelyek terminális olefinek epoxidálásával képződnek, amelyek azután a bázikus vagy neutrális körülmények között gyűrűfelnyitás következtében a hidroxilcsoportokkal a β -helyzetben szubsztituált primer szénhidrogén végcsoportokkal lezárt amin- és étercsoportokat szolgáltatnak. A legelőnyösebb lezáróvegyületekre példaként a következőket említjük meg: izooktil-bromid, cetil-bromid, lauril-bromid, glicidil-fenil-éter, glicidil-(izopropil)-éter, glicidil-(terc-butil)-éter, glicidil-(1-naftil)-éter, glicidil-(4-metoxi-fenil)-éter, glicidil-(2-metil-fenil)-éter, 1,2-epoxi-dekán, 1,2-epoxi-oktadekán, 4,4-difenil-1-buten-oxid és 11,11-difenil-1-undecén-oxid.

A tömör csillagpolimer külső szerkezete összetételének módosításával a polimer oldhatóságát úgy alakíthatjuk ki, hogy az a hab mátrixpolimerjéhez megfelelő legyen. Az egységes habtermékhez hidrofób, tömör csillagpolimer vagy -dendrimer göcképezők szükségesek. A találmány szerinti hidrofób, tömör csillagpolimerek különösen alkalmasak mint magképzők habok előállításában, mivel egységes méretűek és külső szerkezetük választható módon összeférhetetlen.

Ahhoz, hogy a hidrofób, tömör csillagdendrimerek kis pórusú habok előállításában göcképezőként hatásosan funkcionáljanak, az szükséges, hogy a részecskeátmérőjük 5–1000 nm, előnyösen 5–300 nm közötti legyen. Hidrofób poliamido-amin tömör csillagpolimer esetében megfelelő az 5 vagy e fölötti, előnyösen 5–10 generációs poliamido-amin-dendrimer. A belső rész monomer-összetételének, az ismétlődések számának és a külső rész monomer-összetételének megválasztásával a találmány szerinti hidrofób, tömör csillagdendrimereket gyakorlatilag bármilyen mérettartományban elkészíthetjük. Így például glicidil-fenil-éterrel lezárt 10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer göcképezőként 13,6 MPa nyomású habosítószerezrel akkor alkalmazható hatásosan, ha részecskeátmérője körülbelül 10 nm.

Bár nem kívánjuk magunkat semmiféle elmélethez kötni, úgy gondoljuk, hogy az előnyös eredmények a tö-

mör csillagpolimer hidrofób felszínének és az összeférhetetlen belső felületnek köszönhető. Amikor a habosítóanyagot bevezetjük, a polimer belsejében lévő víz habosítóanyaggal helyettesítődik. A habosításnál hagyományos nyomásokat és emelt hőmérsékletet alkalmazunk. Megjegyezzük, hogy az alkalmazott hőmérsékletnek alacsonyabbnak kell lennie mint a tömör csillagpolimer bomlási hőmérséklete.

A buboréknövekedés megindításához szükséges göcképező méretét a technika állásából ismert módszerekkel számíthatjuk. Ezen ismert módszerek összefoglalását a következőkben adjuk. Egy gömb alakú buborékon belül a nyomás egyenlő a buborékon belül lévő habosítószert és a mátrixanyag közötti felületi feszültség kétszerese osztva a buborék sugarával. Ha a habosítószert potenciálja meghaladja ezt a nyomást, akkor több habosítószert lép be a buborékba, és a buborék növekszik. Ha a potenciál ennél a nyomásnál kisebb, akkor a habosítószert a buborékból kikényszerül, és a buborék zsugorodik. A találmányunk szerinti megoldásnál a göcképező molekulák méretét a fenti megfigyelések figyelembevételével határozzuk meg. Például polisztirolmátrix esetében és habosítószerként 13,6 MPa nyomású nitrogéngázt alkalmazva megközelítőleg 5 nm sugarú göcképező szükséges. Egy hidrofób, 10. generációs, STARBURST márkanevű PAMAM dendrimer sugara 5,5 nm-nél nagyobb, és ily módon elég nagy ahhoz, hogy göcképezőként hatásos legyen. Az ugyanilyen módosítású, 7. generációs, tömör csillagdendrimer részecskemérete 4 nm alatti, és ezért ugyanolyan körülmények között göcképezőként nem megfelelő. Ezt az elvet polisztirolban hidrofób dendrimerek blendjeinek elkészítésével, majd azonos körülmények között habok készítésével mutattuk ki. A 7. generációs blendből készített hab pórusmérete és pórusszáma nem különbözik a göcképező nélküli kontrollminta megfelelő adataitól. Ugyanakkor a 10. generációs blendből készített hab pórusainak száma nagyobb, míg pórusainak mérete kisebb, mint a megfelelő kontrollmintáé.

A habot hagyományos fizikai habosítószerekkel készítjük. Ilyen habosítószerek a gázok, mint például nitrogéngáz, szén-dioxid-gáz vagy inert gázok, mint például héliumgáz. Ezek a habosítószerek a habot elpárolgásuk vagy vaporizációjuk következtében eredményezik.

A találmány szerinti megoldásokban a nyomásértékek, habosítószerek vagy a pórusképezők méretei nem korlátozódnak a példában bemutatott értékekre. Nagyobb nyomás alá helyezhető berendezések alkalmazásával a kisebb méretű göcképező szerek hatásossága fokozható. Nagyobb göcképezők mellett kisebb nyomások és viszonylag kisebb nyomásokon elgőzölgő habosítószerek alkalmazása lehetséges. A találmány szerinti eljárásban a göcképező szerek méretének alsó határértékét a mátrixpolimer inhomogenitása szabja meg. Ha ezek az inhomogenitások meghaladják a göcképezők méretét és mennyiségét, akkor a göcképezési folyamatban ezek dominálnak, és a beadagolt göcképező szereknek a hatása kisebb lesz. Ez 5 nm átmérőnél kisebb göcképezők esetében várható. A hatásos göcképező méretének felső határértéke nincs, mindazonáltal nagyobb

méreteknél a szétoszlátás hatásossága csökkenhet, mivel a szterikus hatások a szétoszlátást kedvezőtlenül befolyásolhatják. Ezért a részecskeméret felső határértékét 1000 nm-nek választjuk meg.

„Mátrixpolimerek” alatt olyan polimereket értünk, amelyek a hidrofób, tömör csillagpolimer felületén lévő hidrofób csoportokban oldhatók, azokkal elegíthetők, illetve azokkal összeférhetők. A találmány szerinti eljárásban alkalmazható megfelelő mátrixpolimerek termoplasztikus polimerek, mint például polietilén, polipropilén, polisztirol, poliakrilát, poli(metil-metakrilát) vagy polizobutilén.

Egy általánosan megvalósított eljárás szerint a gócképező hidrofób, tömör csillagpolimert a mátrixpolimerben diszpergáljuk. Ezt előnyösen úgy kivitelezzük, hogy a gócképező szert a monomerben feloldjuk, majd a mátrixot az ezt követő polymerizációval alakítjuk ki. Egy másik lehetséges megoldás szerint a gócképezőt az előzőleg kialakított mátrixpolimerbe adagolhatjuk mechanikus keveréssel. A blendet ezután nyomás alatt habosítószerezrel kezeljük, és kiterjedni hagyjuk. A gyártás folyamán a nyomás alá helyezést általában egy extruderben az olvadákon kivitelezzük; a nyomás alatt lévő olvadék az extrudert elhagyva kiterjed. Laboratóriumi körülmények között mindazonáltal sokszor kényelmesebb az eljárást úgy kivitelezni, hogy a szobahőmérsékleten megolvasztott részecskéket helyezzük nyomás alá, majd ezt követően a kiterjesztést melegítéssel végezzük. A melegítés felső határértékét az alkalmazott tömör csillagpolimer degradációs hőmérséklete szabja meg.

A hidrofób, tömör csillagpolimerek egy adott vagy kívánt polimer mátrixban történő homogén diszperziójának kialakításához szükséges hidrofób csoportok kiválasztása a technika állásában járatos szakemberek köteles tudásanyagához tartozik. Egy adott polimer mátrixhoz a hidrofób csoportok kiválasztása a blokk-kopolimer blendek analógiája alapján végezhető.

A nagy molekulatömegű anyagok keverékeinek termodinamikája szerint az entrópia keverési összetevője nem elég nagy ahhoz, hogy ezeket az oldatokat stabilizálja, kivéve akkor, hogyha a polimer komponensek felületi energiájának nagysága közel azonos. Egy polimer diszperziós stabilitását egy másik polimerben a két komponens mikroszkopikus egységei közötti határfelületi energiák határozzák meg alapvetően. Így két homopolimer elegye hajlamos szétválni két különálló fázisra, mivel így a határfelület és a rendszer összes határfelületi energiája minimalizálódik.

A technika állásából ismert, hogy stabil blendeket lehet készíteni abban az esetben, ha a komponensek egyike nagyon eltérő oldhatósági paraméterekkel rendelkező szegmenseket tartalmazó blokk-kopolimer. Lásd például a Kyotói Egyetem kutatócsoportja által kiadott kutatási eredményeket (Research Staff of Polymer Mechanics Laboratory at the Department of Polymer Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University): Domain Structure and Properties of Block and Graft Copolymers and Polymer Blends, Kyoto University Kiadó (1979). Ebben az esetben a kopolimer szegmensei között jelentős határfelületi energia van. Ez

csökken abban az esetben, ha a kopolimer szegmenseit elválasztják, vagy ha a kopolimer összeférhető a blend egy másik komponensével, előnyösen legalább egy másik komponenssel. A homopolimer- és kopolimerkészítmények megfelelő kiválasztásánál ez a kopolimeren belüli nagy belső energia nagyobb lehet, mint a két polimer – amit megpróbálunk összekeverni – közötti határfelületi energia, és ennek következtében a blend sokkal stabilabb, mint a két különálló fázis.

Nem kívánjuk magunkat semmiféle elmélethez kötni, de azt gondoljuk, hogy a jelen találmány szerinti blendek esetében is hasonló a helyzet. A tömör csillagpolimerek kísérleti és elméleti vizsgálata azt mutatja, hogy a molekulák végcsoportja közül sok a molekula belseje felé van fordulva a kedvezőbb térkitöltés miatt. Ez arra utal, hogy a felületi módosítócsoporthoz és a molekulán belüli csoportok között, abban az esetben, ha az anyag nincs elkeverve, jelentős kölcsönhatás lehet. Ez a nagy energiájú kölcsönhatás felszabadul, ha az anyag a találmány szerinti blendek egyik komponense. A blend stabilitásának optimalizálása céljából az összetételt úgy célszerű kiválasztani, hogy az maximalizálja a tömör csillagpolimeren belül a belső és végcsoportok közötti különbségeket, és minimalizálja a mátrixpolimer és a tömör csillagpolimer közötti határfelületi energiát. Így polisztirollal készített blendekben módosításként az aromás származékok jobbak, mint az alifás szénhidrogén-származékok.

A határfelületi energia minimalizálása várhatóan a különböző mikrofázisok közötti határfelületet is minimalizálja. Ezt úgy lehetne elérni, hogy az összes kopolimer végcsoportot egy gömb alakú héjba vagy a makromolekuláris részecske felületén lévő, gömb alakú héj legalább egy részére helyeznénk. Így szabályozott mikrofázisú szétválasztást érünk el olyan csoportokkal, amelyek nem kapcsolódnak közvetlenül egymáshoz. Ha a végcsoportok száma megfelelően nagy, akkor egy folyamatos gömb alakú héjat alakítanak ki, amely héj a dendrimer makromolekula belseje és a polimer mátrix, amelyben a makromolekula diszpergálva van, között határfelületet képez.

Bár nem kívánjuk magunkat semmiféle elmélethez kötni, úgy gondoljuk, hogy a találmány szerinti eljárás előnye a hidrofób csoportok kiválasztásának köszönhető, aminek következtében a blend komponensei között a határfelületi energiák energetikailag kedvező egyensúlya jön létre. Ez a kedvező egyensúly leginkább akkor alakul ki, ha a külső csoportok és a nagymértékben elágazó belső szerkezet térfogataránya körülbelül 1:10 és 10:1 közötti, előnyösen 1:5 és 5:1 közötti, legelőnyösebben ez az arány 1:1.

A következő előállítási példákban a találmány szerinti hidrofób, tömör csillagpolimereket mutatjuk be a korlátozás igénye nélkül.

1. példa

10. generációs ($G=10$) poliamido-amin tömör csillagpolimer glicidil-fenil-éter-származéka

Ammóniából, metil-akrilátból és etilén-diaminból származó (PAMAM) 0,65 g, 10. generációs, tömör csil-

lagpolimert és 0,77 g glicidil-fenil-étert tartalmazó reakcióelegyet 150 ml etanolban, állandó keverés közben, 2 napon át visszafolyatódó hűtő alkalmazásával forralunk. A reakcióelegyet ezután 0 °C hőmérsékletre hűtjük. A reakcióelegyből szűréssel 1,0 g terméket izolálunk, fehér színű, habos anyag formájában.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 173,2, 159,3 129,5, 121,2, 114,2, 64–72 (széles), 32–40 (széles).

2. példa

7. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 4,4-difenil-but-1-én-oxid-származéka

A. 4,4-Difenil-but-1-én-oxid

29 g benzofenont és 150 ml tetrahidrofuránt (THF) tartalmazó reakcióelegybe 0 °C hőmérsékleten 88 ml, 2 mólos allil-magnézium-kloridot adunk. 16 óra eltelté után a vékonyréteg-kromatográfiás vizsgálat azt jelzi, hogy a kiindulási anyag teljesen átalakult. A reakcióelegybe ezután 1 ml metanolt adunk a feleslegben lévő Grignard-reagens semlegesítésére. A reakcióelegyből a THF-et vákuum alkalmazásával kidesztilláljuk, és a maradékot híg, vizes sósavoldattal és kloroformmal össze-rázzuk. A rétegeket elválasztjuk, és a vizes réteget kloroformmal extraháljuk. Az egyesített szerves réteget nátrium-szulfáton vízmentesítjük, majd vákuum alkalmazásával bepároljuk. 37 g 1,1-difenil-3-butén-1-olt kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 146,6, 133,5, 128,1, 126,0, 125,6, 120,1, 79,6, 46,7.

¹H-NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,5 (10H, m), 5,3–5,8 (1H, m), 4,8–5,3 (2H, m), 2,9 (2H, d), 2,5 (1H, s).

37 g fentiekben kapott nyersterméket feloldunk 200 ml THF-ben, majd az oldathoz néhány csepp metanolt és ezt követően kis adagokban 5,6 g nátrium-hidridet adunk. A reakcióelegyet tartalmazó lombikot jégfürdővel hűtjük, majd a reakcióelegybe 30 perc alatt 18 ml dimetil-szulfátot adunk. A reakcióelegyet ezután 0 °C hőmérsékleten 16 órán át tartjuk, majd 5 ml metanol hozzáadásával az esetleg feleslegben lévő nátrium-hidridet semlegesítjük. Az oldószert vákuum alkalmazásával kidesztilláljuk, majd a maradékot kloroformmal és vízzel össze-rázzuk. A szerves fázist nátrium-szulfáton vízmentesítjük, majd bepároljuk. 50 g nyersterméket kapunk, amit szilícium-dioxidon kromatográfiás módszerrel, eluensként kloroformot alkalmazva tisztítunk. 37,7 g 4,4-difenil-4-metoxi-but-1-ént kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,8, 133,3, 127,9, 127,0, 126,7, 117,5, 82,2, 50,1, 40,8.

¹H-NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,5 (10H, m), 5,3–5,8 (1H, m), 4,8–5,3 (2H, m), 3,1 (2H, d), 3,0 (3H, s).

400 ml ammóniát –78 °C-ra hűtünk, és 1,15 g lítiumot adunk hozzá. Miután a lítium feloldódott, az oldatba 1 óra alatt 15,5 g 4,4-difenil-4-metoxi-but-1-ént és 100 ml THF-et tartalmazó oldatot csepegtetünk. A reakcióelegyet forráspontjáig melegítjük, majd –78 °C-ra le-

hűtjük. A reakcióelegybe ezután 4 ml izoprént adunk a feleslegben lévő lítium semlegesítésére, majd ezt követően 4 ml metanolt a difenil-alkil-anion semlegesítésére. A reakcióelegyet ezután 9 g ammónium-kloriddal megsavanyítjuk, majd az ammóniát szobahőmérsékleten elpárologni hagyjuk. A maradékot kloroformmal és vízzel össze-rázzuk. A szerves réteget vízmentesítjük, majd vákuum alkalmazásával bepároljuk. 14,3 g nyers-terméket kapunk, amit szilícium-dioxid-gélen kromatografálunk, eluensként kloroformot alkalmazva. 13,9 g 4,4-difenil-but-1-ént kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 144,5, 138,7, 128,3, 127,9, 126,1, 116,2, 51,2, 39,9.

¹H-NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,3 (10H, m), 5,3–6,0 (1H, m), 4,8–5,3 (2H, m), 3,8–4,2 (1H, t), 2,6–2,9 (2H, t).

0,52 g 4,4-difenil-but-1-ént és 25 ml diklór-metánt tartalmazó oldatba 0 °C hőmérsékleten 0,75 g 50–60 tömeg%-os m-klór-perbenzoesavat adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten egy éjszakán át kevertetjük, majd 1 órán át visszafolyatódó hűtő alkalmazásával forraljuk. A reakcióelegybe 1 ml vizet és 0,25 g nátrium-hidrogén-szulfidot adunk a feleslegben lévő oxidálószer elbontására. A szerves réteget vízzel és híg nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, majd vákuum alkalmazásával bepároljuk. 0,5 g 4,4-difenil-but-1-én-oxidot kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 144,4, 128,5, 127,9, 126,3, 50,9, 48,4, 47,5, 38,6.

¹H-NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,3 (10H, m), 3,8–4,2 (1H, t), 2,1–3,0 (SH, m).

B. 7. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 4,4-difenil-but-1-én-oxid-származéka

0,2 g, 7. generációs PAMAM dendrimert és 10 ml metanolt tartalmazó oldatba 0,36 g 4,4-difenil-but-1-én-oxidot adunk. A kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten 24 órán át melegítjük; olajos csapadék képződik. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük, majd a felülúszót dekantáljuk. A felülúszó bepárlásával 0,2 g epoxidot nyerünk vissza. A csapadékból az illóanyagok eltávolítása után 0,35 g hidrofób dendrimerterméket kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145, 144, 128,5, 127,7, 126,3, 47,1, 33–68 (széles m).

3. példa

10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 4,4-difenil-but-1-én-oxid-származéka

0,2 g, 10. generációs PAMAM dendrimert és 10 ml metanolt tartalmazó oldatba 0,4 g 4,4-difenil-but-1-én-oxidot (a 2. A példa szerinti eljárással előállított) adunk. A kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten 16 órán át melegítjük; olajos csapadék képződik. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük, majd a felülúszót dekantáljuk. A felülúszó bepárlásával 0,2 g epoxidot nyerünk vissza. A csapadékból az illóanyagok eltávolítása után 0,4 g hidrofób dendrimerterméket kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,3, 144,3, 128,5, 127,7, 126,4, 47,1, 33–68 (széles m).

4. példa

7. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 11,11-difenil-undec-1-én-oxid-származéka

A. 11,11-Difenil-undec-1-én-oxid

10,6 g undecénsav-etil-észtert és 100 ml THF-et tartalmazó oldatba 0 °C hőmérsékleten 1 óra alatt 40 ml 3 mólos fenil-magnézium-bromidot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékletre hagyjuk felmelegedni, majd 75 órán át kevertetjük. A reakcióelegybe 10 ml metanolt adunk a feleslegben lévő Grignard-reagens elbontására, majd az oldószert vákuum alkalmazásával kidesztilláljuk. A maradékot dietil-éterrel és híg sósavoldattal osszerázzuk. Az éteres fázist vízzel és telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk, majd vízmentesítjük, és ezután vákuum alkalmazásával bepároljuk. 18,3 g nyersterméket kapunk, amit szilícium-dioxid-gélen kromatografálunk, eluensként kloroformot alkalmazva. 13,7 g 1,1-difenil-10-undecén-1-olt kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 147,5, 139,1, 128,0, 126,0, 125,6, 114,1, 79,4, 42,0, 33,8, 30,0, 29,4, 29,3, 29,1, 28,9, 23,7.

¹H–NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,5 (10H, m), 5,3–6,2 (1H, m), 4,8–5,3 (2H, m), 1,7–2,5 (5H, m), 1,0–1,5 (12H, széles s).

1,2 g nátrium-hidridet, 0,1 ml metanolt és 50 ml THF-et tartalmazó reakcióelegybe 2 óra alatt 10 g 1,1-difenil-10-undecén-1-olt és 20 ml THF-et tartalmazó oldatot adunk. A reakcióelegyet szobahőmérsékleten 4 órán át kevertetjük, majd 3,5 ml dimetil-szulfátot adunk hozzá. A reakcióelegyet ezután további 75 órán át kevertetjük, majd 2 ml metanolt adunk hozzá az esetleg felesleges nátrium-hidrid elbontására. Az oldószert vákuum alkalmazásával kidesztilláljuk, majd a maradékot dietil-éterben felvesszük, és az éteres oldatot 10 tömeg%-os sósavoldattal, vízzel, majd telített nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal mossuk. A szerves oldatot ezután nátrium-szulfáton vízmentesítjük, majd vákuum alkalmazásával bepároljuk. 10,6 g 11,11-difenil-11-metoxi-undec-1-ént kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,7, 139,1, 127,7, 127,0, 126,4, 114,1, 82,4, 50,0, 35,1, 33,8, 30,0, 29,5, 29,4, 29,1, 28,9, 22,7.

¹H–NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,5 (10H, m), 5,3–6,2 (1H, m), 4,8–5,3 (2H, m), 3,0 (3H, s), 1,7–2,5 (4H, m), 1,0–1,5 (12H, széles s).

300 ml ammóniában –78 °C hőmérsékleten feloldunk 0,75 g lítiumhuzalt. A kapott lítiumoldathoz 10,1 g 11,11-difenil-11-metoxi-undec-1-ént és 20 ml THF-et tartalmazó oldatot adunk, majd a kapott reakcióelegyet 30 percen át visszafolyató hűtő alkalmazásával forraljuk. A reakcióelegybe ezután egymást követően 5 ml izoprént, 5 ml metanolt és 10 g ammónium-kloridot adunk, majd az ammóniát szobahőmérsékleten elpárologni hagyjuk. A reakcióelegyhez di-

etil-étert adunk, majd az oldatot vízzel és sóoldattal (telített vizes nátrium-klorid-oldattal) mossuk. A szerves fázist vízmentesítjük, és vákuum alkalmazásával bepároljuk. 9,7 g 11,11-difenil-undec-1-ént kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,4, 139,1, 128,3, 127,9, 126,0, 114,1, 51,4, 35,8, 33,8, 29,6, 29,4 (2×), 29,1, 28,9, 28,0.

¹H–NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,3 (10H, m), 5,3–6,2 (1H, m), 4,7–5,2 (2H, m), 3,7–4,0 (1H, t), 1,7–2,4 (4H, m), 1,0–1,5 (12H, széles s).

1,53 g 11,11-difenil-undec-1-ént és 25 ml diklórmetánt tartalmazó oldatba 1,5 g 50–60 tömeg%-os m-klor-perbenzoesavat adunk, majd a reakcióelegyet szobahőmérsékleten, 16 órán át kevertetjük. A reakcióelegyet ezután dietil-éterrel hígítjuk, majd 10 tömeg%-os vizes nátrium-hidrogén-szulfid-oldattal, telített vizes nátrium-hidrogén-karbonát-oldattal és sóoldattal mossuk. A szerves réteget nátrium-szulfáton vízmentesítjük, majd vákuum alkalmazásával bepároljuk. 1,5 g 11,11-difenil-undec-1-én-oxidot kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,3, 128,3, 127,8, 126,0, 52,1, 51,3, 48,9, 35,7, 32,5, 29,9, 29,5, 29,4, 29,1, 28,0, 25,9.

¹H–NMR-spektrum (CDCl₃), δ (ppm): 7,0–7,3 (10H, m), 3,7–4,0 (1H, t), 2,2–3,0 (3H, m), 1,7–2,2 (4H, m), 1,0–1,5 (12H, széles s).

B. 7. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 11,11-difenil-undec-1-én-oxid

0,2 g, 7. generációs PAMAM dendrimert és 10 ml metanolt tartalmazó oldatba 0,52 g 11,11-difenil-undec-1-én-oxidot adunk. A kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten 24 órán át melegítjük; olajos csapadék képződik. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük, majd a felülúszót dekantáljuk. A felülúszó bepárlásával 0,2 g epoxidot nyerünk vissza. A csapadékból az illóanyagok eltávolítása után 0,5 g hidrofób dendrimer terméket kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,3, 128,4, 127,8, 126,0, 51,4, 35,8, 29,7, 26,9, 25,9, 33–68 (széles m).

5. példa

10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer 11,11-difenil-undec-1-én-oxid-származék

0,2 g, 10. generációs PAMAM dendrimert és 10 ml metanolt tartalmazó oldatba 0,5 g 11,11-difenil-undec-1-én-oxidot (a 4.A példa szerinti eljárással előállított) adunk. A kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten 16 órán át melegítjük; olajos csapadék képződik. A reakcióelegyet ezután szobahőmérsékletre hűtjük, majd a felülúszót dekantáljuk. A felülúszó bepárlásával 0,2 g epoxidot nyerünk vissza. A csapadékból az illóanyagok eltávolítása után 0,5 g hidrofób dendrimerterméket kapunk.

¹³C–NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 145,3, 128,4, 127,8, 126,0, 51,4, 35,8, 29,7, 26,9, 26,0, 33–68 (széles m).

A következő példákban kis pórusú habok előállítását mutatjuk be göcképező szerként hidrofób, sűrű csillagpolimerek alkalmazásával.

6. példa

Polisztirol hab előállítása göcképező szerként glicidil-fenil-éterrel módosított, 10. és 7. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer alkalmazásával

0,03 tömeg% divinil-benzolt tartalmazó, 21 g sztirolban feloldunk 0,1 g, 1. példa szerinti eljárással előállított hidrofób dendrimert. Az oldatba 0,15 g azo-bisz-izovajsav-dinitrilt adunk, majd a reakcióelegyet tartalmazó, nyomásálló lombikot leforrasztjuk, és ultrahangos tisztítófürdőbe helyezve kevertetjük. A reakcióelegyet 16 órán át 100 °C hőmérsékleten, majd további 4 órán át 140 °C hőmérsékleten melegítjük. A képződött tiszta polimert a lombikból eltávolítjuk, majd Waring-blenderben durva finomságú porrá őröljük. A port 190 °C hőmérsékleten 3,8×3,8×0,1 cm nagyságú lemezekké fröccsöntjük.

A lemezeket 13,6 MPa nyomáson nitrogéngáz-atmoszférában, nyomásálló palackban 16 órán át tároljuk. A nyomásálló edényből ezután a mintákat eltávolítjuk, és kemencében azonnal 140 °C-on 30 percen át melegítjük a habosodás beindítására. A mintákat eltávolítjuk a kemencéből, majd lehűlni hagyjuk, és éles késsel feldaraboljuk, majd letapogató elektronmikroszkóppal (scanning electron microscopy) vizsgáljuk.

Poliamido-amin sűrű csillagpolimer 7. generációs hidrofób dendrimerjét a fentiekben ismertetett eljárással analóg módon elkészítjük, majd habot állítunk elő hasonló módon.

A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata alapján megállapítható, hogy a 10. generációs göcképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 30–50 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 100–150 mm.

7. példa

Polisztirolhabok előállítása göcképező szerként 11,11-difenil-undec-1-én-oxiddal módosított, 7. vagy 10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimer alkalmazásával

Polimer blendet készítünk oly módon, hogy 0,5 tömeg% 5. példa szerinti, 10. generációs hidrofób dendrimert, illetve 0,5 tömeg% 4. példa szerinti, 7. generációs hidrofób dendrimert, valamint 0,7 tömeg% azo-bisz-izovaj-savdinitrilt és 0,03 tömeg% divinil-benzolt tartalmazó oldatot készítünk, majd olajfürdőn két lépésben 100 °C és 140 °C hőmérsékleten történő melegítéssel polimerizálunk. A kapott polimermintákat megőröljük, majd fröccsöntéssel lemezekké alakítjuk; a lemezeket 13,6 MPa nyomáson, nitrogéngáz alatt 16–24 órán át tartjuk.

A lemezeket kemencében 140 °C hőmérsékleten történő melegítéssel, környezeti nyomáson 30 másodpercen át habosítjuk. A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata szerint a 10. generációs göcképezőt tartalmazó habnál a pórusok 30–40 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó habnál 50–300 mm át-

mérőjűek. A kontrollminta, amit ugyanilyen módon, de hidrofób dendrimer nélkül készítettünk, pórusátmérője 50–300 mm.

8. példa

Habok készítése 11,11-difenil-undec-1-én-oxiddal módosított dendrimereket tartalmazó polisztirol/trifenil-antimonból

Polimer blendet készítünk 10 tömeg% trifenil-antimont, 0,25 tömeg% 5. példa szerinti, 10. generációs hidrofób dendrimert, illetve a 4. példa szerinti, 7. generációs hidrofób dendrimert, 0,7 tömeg% azo-bisz-izovaj-sav-dinitrilt és 0,03 tömeg% divinil-benzolt tartalmazó sztirololdat készítésével, majd ezt követően az oldatot olajfürdőn két lépésben, 100 °C és 140 °C hőmérsékleten történő melegítéssel polimerizáljuk. A kapott polimermintákat megőröljük, majd fröccsöntjük; a lemezeket 13,6 MPa nyomáson, nitrogéngáz-atmoszférában 16–24 órán át tartjuk.

A lemezeket kemencében 150 °C hőmérsékleten és környezeti nyomáson 60 másodpercen át habosítjuk. A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatja, hogy a 10. generációs göcképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 20–40 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó hab pórusátmérője 40–80 mm.

A lemezeket mikrohullámú kemencében 8 percen át mikrohullámmal is melegítettük. A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatja, hogy a 10. generációs göcképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 50–200 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó hab pórusátmérője 50–400 mm.

9. példa

Habok készítése 4,4-difenil-but-1-én-oxiddal módosított dendrimereket tartalmazó polisztirol/trifenil-antimonból

Polimer blendet készítünk 10 tömeg% trifenil-antimont, 0,25 tömeg%, 2. és 3. példa szerinti, 7. és 10. generációs hidrofób dendrimert, 0,7 tömeg% azo-bisz-izovajsav-dinitrilt és 0,03 tömeg% divinil-benzolt tartalmazó sztirololdat készítésével, majd ezt követően az oldatot olajfürdőn két lépésben, 100 °C és 140 °C hőmérsékleten történő melegítéssel polimerizáljuk. A kapott polimermintákat megőröljük, majd fröccsöntjük; a lemezeket 13,6 MPa nyomáson, nitrogéngáz-atmoszférában 16–24 órán át tartjuk.

A lemezeket kemencében 150 °C hőmérsékleten és környezeti nyomáson 60 másodpercen át habosítjuk. A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatja, hogy a 10. generációs göcképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 50–100 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó hab pórusátmérője 50–400 mm.

A lemezeket mikrohullámú kemencében 8 percen át mikrohullámmal is melegítettük. A habok letapogató elektronmikroszkópos vizsgálata azt mutatja, hogy a 10. generációs göcképezőt tartalmazó hab pórusainak átmérője 10–50 mm, míg a 7. generációs pórusképezőt tartalmazó hab pórusátmérője 20–200 mm.

10. példa

Módosított PAMAM dendrimerek poli(metil-metakrilát)-tal készített blendje

A. Módosítás terc-butil-glicidil-éterrel

0,5 g 7. generációs PAMAM dendrimer oldatához 0,56 g (terc-butil)-glicidil-étert (TBGE) adunk. A kapott oldatot 6 napon át kevertetjük, majd az oldószert és a feleslegben lévő TBGE-t vákuumdesztillációval eltávolítjuk. 1,0 g hidrofób dendrimert kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 173,0, 27,6, kiszélesedett csúcsok 65, 64, 36, 34.

0,3 g fentiekben kapott TBGE-vel módosított hidrofób, tömör csillagpolimert feloldunk 60 g metil-metakrilátban. Az oldathoz 0,4 g azo-bisz-izovajsav-dinitrilt adunk, majd a kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten, 16 órán át melegítjük. A kapott polimert megőröljük, majd fröccsöntjük. Átlátszó színű fröccsöntött terméket kapunk.

B. Epoxi-oktánnal történő módosítás

0,5 g 7. generációs PAMAM dendrimer oldatához 0,57 g epoxi-oktánt adunk. A kapott oldatot 6 napon át kevertetjük, majd az oldószert és a feleslegben lévő epoxi-oktánt vákuumdesztillációval eltávolítjuk. 0,8 g hidrofób dendrimert kapunk.

¹³C-NMR-spektrum (CDCl₃), belső standard: TMS, δ (ppm): 173,0, 32,0, 29,5, 25,8, 22,6, 14,1, kiszélesedett csúcsok 70, 69, 64, 62, 56, 50, 38, 35.

0,3 g fentiekben kapott, epoxi-oktánnal módosított hidrofób, tömör csillagpolimert feloldunk 60 g metil-metakrilátban. Az oldathoz 0,4 g azo-bisz-izovajsav-dinitrilt adunk, majd a kapott oldatot 60 °C hőmérsékleten, 16 órán át melegítjük. A kapott polimert megőröljük, majd fröccsöntjük. Átlátszó lemezeket kapunk.

11. példa

Módosított PAMAM dendrimer sztirol/oktén-kopolimerrel készített blendje

0,1 g 10. példa szerinti epoxi-oktánnal módosított hidrofób, tömör csillagpolimert feloldunk 1 g oktén és 19 g sztirol elegyében. Az elegyhez 0,15 g azo-bisz-izovajsav-dinitrilt adunk, majd a kapott oldatot 100 °C hőmérsékleten, 0,5 napon és 130 °C hőmérsékleten 1 napon át melegítjük. Szilárd polimert kapunk.

A találmány további megvalósítási formái a technika állásában járatos szakemberek számára a találmány leírásából nyilvánvaló. A találmány leírását és a példákat csupán példaértékűnek szántuk, a korlátozás igénye nélkül.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás kis pórusú habok előállítására göcképező szert tartalmazó mátrix polimerből a hab kialakítására habosítószer alkalmazásával, *azzal jellemezve*, hogy göcképező szerként módosított, tömör csillagpolimert alkalmazunk, amely nagymértékben elágazó belső szerkezettel, ami aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer, hidroxilvégződésű poliéter-dendrimer vagy amin-

végződésű poli(etilén-imin)-dendrimer, és a belső szerkezettől eltérő szerkezetű külső szerkezettel, ami hidrofób héjat szolgáltat, amely hidrofób héj 4–40 szénatomos hidrofób csoportokat tartalmaz, rendelkezik és a göcképező szer részecskeátmérője 5–1000 nm.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrofób csoportok 4–24 szénatomot tartalmaznak.

3. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy a hidrofób csoportok 4–40 szénatomos lineáris alkilcsoportok, amelyek adott esetben a következő csoportokkal, egymástól függetlenül, szubsztituáltak: hidroxil-, karboxil-, 1–10 szénatomos alkil-, 1–10 szénatomos alkoxi-, fenilcsoport, vagy 1–5, 1–5 szénatomos alkil- vagy 1–5 szénatomos alkoxicsopottal szubsztituált fenilcsoport, fenoxicsopott vagy 1–5 szénatomos alkil- vagy 1–5 szénatomos alkoxicsopottal szubsztituált fenoxicsopott.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított, tömör csillagpolimert alkalmazunk, amelynek nagymértékben elágazó belső szerkezete egy aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított, tömör csillagpolimert alkalmazunk, amelynek nagymértékben elágazó belső szerkezete egy hidroxilvégződésű poliéter-dendrimer.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított, tömör csillagpolimert alkalmazunk, amelynek nagymértékben elágazó belső szerkezete egy aminvégződésű poli(etilén-imin)-dendrimer.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy olyan módosított, tömör csillagpolimert alkalmazunk, amelynek nagymértékben elágazó belső szerkezete egy aminvégződésű poli(propilén-imin)-dendrimer.

8. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként 4,4-difenil-but-1-én-oxiddal módosított, 7. generációs, aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer alkalmazunk.

9. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként 4,4-difenil-but-1-én-oxiddal módosított, 10. generációs, aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer alkalmazunk.

10. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként 11,11-difenil-undec-1-én-oxiddal módosított, 7. generációs, aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer alkalmazunk.

11. A 4. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként 11,11-difenil-undec-1-én-oxiddal módosított, 10. generációs, aminvégződésű poliamido-amin-dendrimer alkalmazunk.

12. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy polisztirolhabot állítunk elő, és módosított, tömör csillagpolimerként glicidil-fenil-éterrel módosított, 10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimert alkalmazunk.

13. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy polisztirolhabot állítunk elő és módosított, tömör csillagpolimerként 11,11-difenil-undec-1-én-oxid-

dal módosított, 10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimert alkalmazunk.

14. Az 1. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve*, hogy polisztirolhabot állítunk elő, és módosított, tömör csillagpolimerként 4,4-difenil-but-1-én-oxiddal módosított, 10. generációs poliamido-amin tömör csillagpolimert alkalmazunk.

15. Kis pórusú hab, *azzal jellemezve*, hogy egy, 1–11. igénypontok bármelyikében definiált módosított, tömör csillagpolimert és mátrixpolimert tartalmaz.

16. A 15. igénypont szerinti hab, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként módosított poliamido-amin tömör csillagpolimert és mátrixpolimerként polisztirolt tartalmaz.

17. A 15. igénypont szerinti hab, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként módosított poliamido-amin tömör csillagpolimert és mátrixpolimerként sztirol/oktén-kopolimert tartalmaz.

18. A 17. igénypont szerinti hab, *azzal jellemezve*, hogy 10. generációs, módosított poliamido-amin tömör csillagpolimert tartalmaz.

19. Polimer blend, *azzal jellemezve*, hogy egy, 1–11. igénypontok bármelyikében definiált módosított, tömör csillagpolimert és mátrixpolimert tartalmaz.

20. A 19. igénypont szerinti polimer blend, *azzal jellemezve*, hogy mátrixpolimerként termoplasztikus polimert tartalmaz.

21. A 19. igénypont szerinti polimer blend, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként módosított poliamido-amin tömör csillagpolimert tartalmaz.

22. A 19. igénypont szerinti polimer blend, *azzal jellemezve*, hogy polimermátrixként poli(metil-metakrilát)-ot vagy polisztirolt tartalmaz.

23. A 19. igénypont szerinti polimer blend, *azzal jellemezve*, hogy módosított, tömör csillagpolimerként módosított poli(propilén-imin) tömör csillagpolimert tartalmaz.