

URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

63439

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 21.VII.1967 (P 121 834)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 25.IX.1971

Kl. 81, 2

MKP D 06 n, 3/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Kazuo Fukada, Yoshiaki Sakata, Yoshio Yamada, Ma-
saaki Mizuno, Hiroaki Tanaka

Właściciel patentu: The Toyo Rubber Industry Co Ltd, Osaka (Japonia)

Sposób wytwarzania skóropodobnego materiału arkuszowego
przepuszczającego wilgoć

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skóropodobnego materiału arkuszowego przepuszczającego wilgoć przez powlekane lub impregnację podłoża roztworami polimerów.

Mikroporowate materiały arkuszowe przepuszczające wilgoć wytwarza się przez powlekane lub impregnację tkaniny tkanej lub nietkanej, albo podobnego podłoża lub materiału włóknistego za pomocą roztworu polimeru, a następnie, albo natychmiast po powlekanu lub impregnacji, albo po uprzednim wystawieniu materiału powlekanego lub impregnowanego na działanie powietrza, moczy się otrzymane materiały powlekane lub impregnowane w cieczy nie rozpuszczającej polimeru, podłoża ani materiału włóknistego, lecz mieszającej się z rozpuszczalnikiem polimeru w celu wytworzenia porowatej warstwy materiału polimerycznego na podłożu lub materiale impregnowanym. Następnie otrzymany porowaty materiał arkuszowy dokładnie przemywa się nierozpuszczalnikiem w celu całkowitego usunięcia rozpuszczalnika z porowatej powłoki lub impregnowanego produktu, wyżyma się oraz suszy.

Przy wytwarzaniu porowatych lub przepuszczających wilgoć materiałów arkuszowych znanym sposobem struktura porowata materiału zawierającego przed suszeniem znaczną ilość rozpuszczalnika może być zniszczona przy wzroście temperatury podczas suszenia przez działanie rozpuszczalnika pozostającego w materiale. Zjawisko to, szczególnie zachodzące w przypadkach, w których stosowany rozpuszczalnik ma wyższą temperaturę wrzenia niż stosowany nierozpuszczalnik prowadzi do obni-

2

żenia przepuszczalności wilgoci i pogorszenia wyglądu zewnętrznego zwłaszcza gładkości otrzymanej powłoki lub błony.

Dla wyeliminowania tego zjawiska konieczne jest całkowite usunięcie rozpuszczalnika znajdującego się w błonie powłokowej lub materiale impregnowanym przed etapem suszenia przez mycie przez dłuższy okres czasu i wielokrotne wyżymanie. Komplikuje to i podraża sposób wytwarzania oraz aparaturę.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania skóropodobnego materiału arkuszowego o doskonałej przepuszczalności wilgoci, elastyczności i gładkości powierzchni.

Usunięcie rozpuszczalnika ze strąconego porowatego polimerycznego materiału jest trudne jeśli mikroporowaty materiał wytworzono przez koagulację i strącenie polimeru w stanie koloidalnym przez reakcję między polimerem, rozpuszczalnikiem i nierozpuszczalnikiem polimeru. Eliminowanie rozpuszczalnika zawartego i zaabsorbowanego wewnątrz skomplikowanej struktury porowatej skoagulowanego koloidalnie i wytrąconego polimeru stwarza ponadto takie trudności, jak konieczność mycia nierozpuszczalnikiem, ponieważ stężenie rozpuszczalnika w warstwie powłokowej lub impregnującej podwyższa rozpraszanie resztek rozpuszczalnika, i wymaga moczenia w nierozpuszczalnikowej cieczy myjącej przez kilka do kilkudziesięciu godzin.

Jeśli usuwanie rozpuszczalnika prowadzi się przez pozostawienie produktu powlekanego lub impregnowanego w cieczy myjącej, konieczne jest wyżymanie produktu

powleczonego lub impregnowanego za pomocą wałków wyżymających lub pras w celu usunięcia rozpuszczalnika zawartego w porowatej strukturze. Skoagulowany i wytrącony produkt powłokowy lub impregnowany pierwotny żel powinien mieć dostateczną wytrzymałość mechaniczną, tak aby wytrzymał ciśnienie wywierane przez wałki wyżymające lub prasy. Jest to warunkiem efektywnego wyżymania.

Zgodnie z niniejszym wynalazkiem stwierdzono, że porowata masa (pierwotny żel) otrzymana przez wprowadzenie roztworu polimeru ze zdyspergowanym w nim drobnoziarnistym materiałem stałym do nierozpuszczalnika w celu koagulacji i wytrącenia polimeru, jest bardziej mikroporowata i jednorodna niż utworzona z roztworów polimeru niezawierającego zdyspergowanego w nim drobnoziarnistego materiału stałego. Wprowadzenie drobnoziarnistego materiału stałego ułatwia dyfuzję rozpuszczalnika zawartego i zaabsorbowanego w porowatej strukturze i podwyższa wytrzymałość pierwotnego żelu, co w wyniku daje możliwość efektywnego wyżymania.

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania skóropodobnych materiałów arkuszowych przepuszczających wilgoć polegający na traktowaniu podłoża roztworem polimeru i moczeniu substratu lub podłoża z warstwą powłokową w cieczy, która jest nierozpuszczalnikiem polimeru substratu i podłoża, lecz miesza się z rozpuszczalnikiem polimeru, w celu wywołania koagulacji i wytrącenia polimeru, przy czym do roztworu polimeru wprowadza się drobnoziarnisty materiał stały o wielkości cząstek 0,04—500 mikronów, najkorzystniej 0,1—300 mikronów, który jest całkowicie nierozpuszczalny w rozpuszczalniku. Cząstki drobnoziarnistego materiału stosowane według niniejszego wynalazku mogą mieć postać kuli, elipsoidy, słupka lub ich kombinacji jak również mogą być aglomerowane we wtórne cząstki. Wielkości cząstek drobnoziarnistego materiału stałego mierzy się bezpośrednio np. za pomocą mikroskopu elektronowego lub optycznego lub pośrednio np. metodami strąceniowymi.

Jako drobnoziarnisty materiał stosuje się w niniejszym wynalazku np. strącony węglan wapnia i węglan magnezu (stosowane jako chemikalia do kauczuku), tlenki żelaza, pył aluminiowy, tlenek tytanu i podobne nieorganiczne materiały stałe rozdrobione i zmielone na miazgę, fibrydy, celulozę krystaliczną i podobne stałe materiały włókniste. Przez fibrydy rozumie się włóknisty materiał polimeryczny w postaci pałeczek, ziaren lub postaci rozgałęzionej, zwykle wytworzony przez wprowadzenie roztworu polimeru do nierozpuszczalnika podczas mieszania.

W celu przeprowadzenia efektywnego mycia powłoki koagulacyjnej lub impregnowanego produktu i uzyskania mikroporowatej jednorodnej struktury, najkorzystniej jest, jeśli opisany drobnoziarnisty stały materiał ma wielkość cząstki od 0,1—300 mikronów. W przypadku cząstek aglomerowanych największa średnia cząsteczki może wynosić najwyżej 500 mikronów. Mogą być także stosowane cząstki stałe o więcej niż 300 mikronów do 500 mikronów, np. mączka ze skóry wyprawionej, mączka drzewna, zmielona fibra, fibrydy, ponieważ dają one symetryczną skórę bardzo podobną do skóry naturalnej z wyglądu i dotyku. Mogą również być stosowane bardzo drobne cząstki o mniej niż 0,1 aż do 0,04 mikrona, np. różne sole nieorganiczne jak strącony drobnoziarni-

sty krzemian lub tlenek cynku. Takie cząstki o małych wymiarach dają mikroporowate, jednorodne struktury błony powlekającej lub warstwy impregnującej z uwagi na ich dobre działanie jako zarodników w czasie koagulacji polimeru, lecz nie mają wpływu na podwyższenie wytrzymałości mechanicznej pierwotnego żelu.

Drobnoziarnisty stały materiał powinien być całkowicie nierozpuszczalny zarówno w rozpuszczalniku jak i nierozpuszczalniku.

Drobnoziarnisty materiał stały wprowadza się do roztworu polimeru dowolnym sposobem przydatnym do tego celu, np. za pomocą mieszalnika śmigłowego lub zwykłego młynka koloidalnego. Wprowadza się go w ilości przynajmniej 5% wagowych w stosunku do polimeru w roztworze. Niepożądane jest wprowadzenie go w ilościach większych niż 70% z uwagi na trudności wytworzenia jednorodnej dyspersji w roztworze polimeru.

Zgodnie z wynalazkiem do wytwarzania skóropodobnych materiałów stosuje się dowolny rozpuszczalny polimer, jak np. poliamid (nylon), poliestry, polichlorek winylu, kopolimery akrylonitrylu. W celu wytworzenia elastycznego przepuszczającego wilgoć produktu, korzystne jest stosowanie kopolimeru otrzymanego przez reakcję dwuaminy o dwóch końcowych pierwszorzędowych grupach aminowych z eterem polialkilenowym, poliacetalem lub poliesterem o końcowych grupach funkcyjnych takich jak izocyjanianowe acylochlorowcowe, karbamoilochlorowcowe lub grupy mocznikowe, tak zwanymi poliostrouretanami lub polialkienoeterouretanami. Jako aminy o dwóch końcowych pierwszorzędowych grupach aminowych stosuje się hydrazynę, wodzian hydrazyny, etylenodwuaminę, m-ksylileno-dwuaminę i podobne pierwszorzędowe aminy.

Do wytwarzania elastycznego przepuszczającego wilgoć produktu można stosować poliamid wytworzony z heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego podstawionego przy atomie azotu grupą izopropylową, N-metoksymetylo-kaproamid i podobne N-podstawione poliamidy, kopoliamidy blokowe poliamidu wytworzonego z heksametylenodwuaminy i kwasu adypinowego z poli-kaproamidem, poliestry wytworzone przez polikondensację kwasów tereftalowego i sebacynowego z glikolem etylenowym i podobne kopoliestry. Jako rozpuszczalnik do tych polimerów stosuje się aceton, tetrahydrofuran, acetonitryl, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, czterometylomocznik, sulfotlenek metylu, metanol, kwas mrówkowy, m-krezol i inne. Mogą być stosowane także inne znane rozpuszczalniki tych polimerów.

Jako nierozpuszczalnik stosowany do koagulacji i wytrącania porowatego polimeru z jego roztworu stosuje się wodę, glikol etylenowy, glicerynę, metanol, etanol itp. oraz ich mieszaniny.

Do sposobu według niniejszego wynalazku mogą być wprowadzone modyfikacje stosowane przy wytwarzaniu przepuszczalnego wilgoć skóropodobnego materiału za pomocą procesów koagulacyjno-wytrąceniowych. I tak np. do roztworu polimeru można dodać określoną ilość nierozpuszczalnika polimeru w celu przetworzenia roztworu w roztwór koloidalny przed jego nałożeniem na powlekaną powierzchnię lub włóknistą warstwę, lub też jako roztwór polimeru można zastosować mieszaną roztwór dwóch lub więcej polimerów o różnych właściwościach koagulacji. Także w tych przypadkach przez wpro-

wadzenie do roztworu polimeru drobnoziarnistego materiału stałego zgodnie z wynalazkiem przyspiesza się usuwanie pozostałego rozpuszczalnika w skoagulowanej porowatej masie przy myciu nierozpuszczalnikami.

Skóropodobny materiał arkuszowy przepuszczający wilgoć wytwarza się przez powlekanie roztworem polimeru lub impregnację materiału włóknistego roztworem polimeru zawierającego drobnoziarniste stałe cząstki, koagulację i wytrącenie polimeru za pomocą nierozpuszczalnika, następnie mycie i suszenie.

Według wynalazku jako materiał podłożowy lub włóknisty może być stosowana tkanina tkana, dziana lub nietkana lub runo. Specjalnie nadają się tkaniny drapane, lub tkane z runem i trójwymiarowe, nietkane maty otrzymane przez zszywanie punktowe.

Przykład I. 5 kg (5 moli) poliglikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1000 ogrzewa się do 50°C i dodaje 2,5 kg (10 moli) stopionego 4,4'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu. Tak otrzymaną mieszaninę reakcyjną miesza się w temperaturze 80°C przez 1,5 godzin w suchym powietrzu w celu otrzymania prepolymeru z końcowymi grupami izocyjanianowymi, zawierającego 5—30% wolnych grup izocyjanianowych. Po ochłodzeniu do 30°C do mieszaniny reakcyjnej dodaje się 11,2 kg N,N-dwumetyloformamidu. Otrzymany roztwór chłodzi się do 22°C, dodaje mieszając w ciągu 10 minut 250 g (4,2 moli) etylenodwuminy i 39 g (0,3 moli) dwu-n-butyloaminy i 3 kg N,N-dwumetyloformamidu. Następnie do roztworu dodaje się dodatkowo 8 kg N,N-dwumetyloformamidu. Otrzymany roztwór o lepkości przy 30°C 11000cP zawiera 25% elastomeru poliuretanomocznikowego. Do oddzielnych porcji roztworu dodaje się różne drobnoziarniste materiały stałe podane w tablicy I i dokładnie miesza przy użyciu mieszadła typu turbinowego o 1200 obrotach na minutę. Po odpowiednim pod zmniejszonym ciśnieniem powleka się otrzymanymi roztworami bawełnianą flanelę otrzymując warstwę powłokową o grubości 1,2 mm.

Tablica I

Drobnoziarnisty materiał stały	Wielkość cząstek (w mikronach)	Ilość wprowadzonego materiału drobnoziarnistego (części wagowe na 100 części polimeru)
—	—	0
strącony węglan wapnia	1,0	2
strącony węglan wapnia	1,0	5
strącony węglan wapnia	1,0	30
CaCO ₃	0,04	30
CaCO ₃ MgCO ₃	0,05	30
CaCO ₃ MgCO ₃	1,0	30
ciężki węglan wapnia	8,3	30
BaO·6Fe ₂ O ₃ (Mapico EG4)	0,2—1,0	25
celuloza krystaliczna w postaci rozdrobnionej (Avicel)	1—100	30
mączka ze ścieru drzewnego (KC Flock)	30—200	30

Tak pokryty materiał zanurza się natychmiast do wody o temperaturze 35°C w celu koagulacji warstwy powłokowej. Po 5 minutach skoagulowany produkt wyjmuje się z kąpeli wodnej i zanurza do gorącej wody o temperaturze 65°C na okres czasu podany w tablicy I w celu ekstrakcji pozostałego rozpuszczalnika. Przemity produkt wyciska się przepuszczając 8 razy przez wałki wyzymające o docisku liniowym 3 kg/cm i suszy w temperaturze 100—105°C w suszarce z cyrkulacją powietrza. Otrzymuje się skóropodobny materiał arkuszowy przepuszczający wilgoć.

Ciężki węglan wapnia otrzymuje się przez zmiażdżenie naturalnie występującego węglanu wapnia, podanie go działaniu pary, suszenie i ponowne zmiażdżenie.

Stan powierzchni (1)	Czas potrzebny do przemycia (2)	Przepuszczalność wilgoci (3)
zmieniona	5 godzin	350
lekko zmieniona	1 godzina	415
niezmieniona	40 minut	400
niezmieniona	7 minut	943
lekko zmieniona	90 minut	370
lekko zmieniona	90 minut	294
niezmieniona	10 minut	740
niezmieniona	7 minut	1030
niezmieniona	15 minut	950
niezmieniona	10 minut	870
niezmieniona	10 minut	720

1) Stan powierzchni charakteryzowany przez stopień deformacji skoagulowanej błony po zanurzeniu do gorącej wody o temperaturze 60°C przez 10 minut i następnie po przepuszczeniu między wałkami wyzymającymi przy nacisku liniowym 3 kg/cm.

2) Czas potrzebny do przemycia jest to czas moczenia skoagulowanej błony w wodzie o temperaturze 65°C potrzebny do całkowitego usunięcia lub ekstrakcji pozostałości rozpuszczalnika.

3) Ilość pary przechodzącej przez jednostkę powierzchni błony na jednostkę czasu (g H₂O/m², 24 godziny) mierzone według JIS (Japońska norma przemysłowa) Z 208.

Metoda ta polega na 24-godzinnym przepuszczaniu pary poprzez przegrodę z materiału skóropodobnego, która dzieli komorę do badań, w której panuje temperatura 40° ± 1°C, na dwie sekcje: w jednej jest powietrze o wilgotności 90 ± 2% a w drugiej powietrze suche.

Przykład II. Do 400 części wagowych 25% roztworu elastomeru poliuretanomocznikowego w N,N-dwumetyloformamidzie otrzymanego sposobem jak w przykładzie I dodaje się 10 części wagowych polichlorku winylu i 25 części wagowych strąconego węglanu wapnia (0,1 mikron) i homogenizuje dokładnie za pomocą miksera. Otrzymaną mieszaninę odpowietrza się pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie stosuje do powlekania podłoża w celu uzyskania w nim warstwy powłokowej o grubości 1,5 mm.

Podłoże stosowane w tym przykładzie otrzymuje się przez impregnację flaneli bawełnianej za pomocą 12% roztworu N,N-dwumetyloformamidowego elastomeru poliuretanomocznikowego, otrzymanego jak w przykładzie I, i po

przemyciu wodą dla koagulacji polimeru i usunięciu rozpuszczalnika, tkaninę suszy się.

Powleczony materiał bezpośrednio zanurza się do wody o temperaturze 35°C i po 5 minutach wyciąga z wody i zanurza do wody o temperaturze 65°C na 10 minut. Następnie materiał powleczony przepuszcza się 10 razy przez wałki wyżymające przy nacisku liniowym 4 kg/cm i suszy w temperaturze 100–105°C. Po poddaniu powleczonego podłoża zwykłej apreturze wykończeniowej i wygładzeniu niepowleczonej strony podłoża otrzymuje się arkusz sztucznej skóry.

Tak otrzymana sztuczna skóra ma przepuszczalność wilgoci w wysokości 1,300 g H₂O/m², 24 godz. (JIS Z 208).

W przypadku, gdy do roztworu nie dodano strąconego węgla wapnia, gładkość powierzchni skoagulowanej warstwy polimeru uległa uszkodzeniu przy suszeniu, pomimo tego, że powleczony materiał podłożowy moczone w wodzie w temperaturze 65°C przez 40 minut lub dłużej. Przy wytwarzaniu sztucznej skóry zgodnie z wynalazkiem, czas potrzebny do mycia powłoki jest krótszy (patrz tablica I) i otrzymuje się produkty o dobrej jakości.

Przykład III. 1,16 kg (10 moli) heksametylenodwuaminy i 0,3 kg (5 moli) mocznika silnie miesza się i dysperguje dokładnie w 2,0 kg wody, po czym ogrzewa w temperaturze 110°C przez 28 godzin pod zmniejszonym ciśnieniem 50 mm Hg w strumieniu azotu. Produkt reakcji odsąca się i przemywa wodą otrzymując oligomer polimocznikowy zawierający końcowe pierwszorzędowe grupy aminowe (średni ciężar cząsteczkowy około 300).

Oddzielnie wytwarza się polimer zawierający 6,12% nieprzereagowanych grup izocyjanianowych przez reakcję 5,0 kg (5 moli) poliglikolu etylenowego o cięża-

rze cząsteczkowym 1000 z 1,74 kg (10 moli) 2,4-dwuzocyjanianu toluilenu w temperaturze 80°C w ciągu 90 minut. Do 0,5 kg (1,65 moli) oligomeru polimocznikowego rozpuszczonego w 4,5 kg N,N-dwumetyloformamidu dodaje się 2,25 kg (1,65 mola) prepolimeru z izocyjanianowymi grupami końcowymi a mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 100°C przez 10 godzin. Po zakończeniu reakcji dodaje się N,N-dwumetyloformamid w celu uzyskania roztworu zawierającego 7% polimeru. Tak otrzymany roztwór polimeru ma liczbę koagulacji w stosunku do wody 8,5%.

Do otrzymanego roztworu elastomeru polimocznikowego dodaje się jako składnik zarodnikowy związek nieorganiczny w ilości 20% wagowych w stosunku do zawartości suchej masy i w tym samym czasie dodaje podczas mieszania mieszaninę wody i N,N-dwumetyloformamidu w stosunku wagowym 50:50 w ilości podanej w poniższej tablicy. Dodawana ilość mieszaniny zawierającej równoważne wagowe stosunki wody i N,N-dwumetyloformamidu odpowiednie do liczby koagulacji 8,5%, wynosi 19 g na 100 g 7% roztworu elastomeru polimocznikowego.

Flanelę z domieszką polialkoholu winylowego składającą się z 30% polialkoholu winylowego i 70% sztucznego jedwabiu zarówno w wątku jak i osnowie wykonaną obustronnie splotem płóciennym o układzie włókien w osnowie 20⁵×50/cal i wątku 20⁵²×48/cal impregnuje się roztworem elastomeru polimocznikowego w ilości 200 g/m², natychmiast zanurza do wody o temperaturze 30 do 35°C w celu skoagulowania polimeru (w ciągu 4 minut), a następnie przemywa wodą o temperaturze 70 do 80°C, ciecz przemywającą usuwa się, po czym flanelę suszy się w temperaturze przy 100°C przez 30 minut.

Właściwości materiału impregnowanego kompozycją polimocznikową podane są w tablicy II.

Tablica II

Składniki kompozycji polimocznikowej						
Klasa związku nieorganicznego (wypełniacza)	—	drobnoziarnisty CaCO ₃	drobnoziarnisty CaCO ₃	MgCO ₃	CaSiO ₃	drobnoziarnisty SiO ₂
Wielkość cząstek związku nieorganicznego	—	0,7—1,0	0,7—1,0	0,5—2,0	0,2—0,3	15—25
Stosowana ilość mieszaniny woda (DMF) (50:50) wg (100 g 7%-owego roztworu polimeru w dwumetyloformamidzie	—	11,5	7,5	11,5	11,5	11,5
Właściwości materiału impregnowanego kompozycją polimocznikową						
Ilość stosowanej kompozycji wg suchej masy/m ²	106	120	128	106	111	102
Przepuszczalność pary w g wody/m ² 24 godz. w temperaturze 40°C	1120	3200	2600	2000	2400	860
Przepuszczalność wody w minutach na 100 g przepuszczalnej wody	460	120	120	103	180	650

Uwaga: DMF = N,N-dwumetyloformamid.

Przepuszczalność pary wodnej mierzono według sposobu podanego w przykładzie I. Czas przepuszczania wody mierzono za pomocą aparatu do przepuszczalności dla materiałów miążgowatych; jest to czas przepuszczania 100 g wody przez próbkę o powierzchni 1 cm². W czasie wykonywania pomiarów utrzymuje się stały poziom wody 15 cm.

Przykład IV. 5 kg (5 moli) poliglikolu propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1000 ogrzanego do 50°C zadaje się 2,5 kg (10 moli) stopionego 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu. Reakcję prowadzi się w ciągu 1,5 godziny w strumieniu suchego powietrza, utrzymując temperaturę 80°C przy intensywnym mieszaniu. Otrzymuje się prepolimer z końcowymi grupami izocyjanianowymi zawierającymi 5,32% wolnego izocyjanianu. Po schłodzeniu do temperatury 30°C prepolimer ten rozpuszcza się w 11,12 kg N,N-dwumetyloformamidu (zawartość wody 0,08%) a do roztworu ochłodzonego do 22°C dodaje się w ciągu 10 minut przedłużając łańcuch mieszaninę wodzianu hydrazyny 260 g (4,3 mola) i dwu-n-butyloaminy 39 g (0,3 mola) rozpuszczoną w 3,0 kg N,N-dwumetyloformamidu.

Reakcję prowadzi się w temperaturze 30 do 33°C przez 2 godziny i otrzymuje się 13,0%-owy elastomer polimocznikowy o lepkości 163 cP w temperaturze 25°C po rozcieńczeniu 37,2 kg N,N-dwumetyloformamidu. Liczba koagulacji tego roztworu w stosunku do wody wynosi 8,3%. Do tak otrzymanego roztworu elastomeru poliuretanomocznikowego dodaje się N,N-dwumetyloformamid, wodę i związek nieorganiczny w ilościach potrzebnych do uzyskania roztworu o składzie podanym w tablicy III, przy czym roztwór ten stosuje się do impregnacji tkanin nietkanych.

Tkaninę nietkaną otrzymano przez zgrzeblenie runka o 6 włóknach ciętych z poliamidu (nylon) o 3 denier i 29 cm długości i zszywano punktowo za pomocą zszywarki 250 razy/cm². Zszywana tkanina ma grubość 1,3 mm i ciężar 260 g/m².

Powyższą nietkaną tkaninę zanurza się w roztworze o składzie podanym w tablicy III na jedną minutę w celu zaabsorbowania 2,5 kg roztworu/m² tkaniny, wyzima i zanurza w wodzie o temperaturze 25°C do 30°C na 4 minuty w celu skoagulowania polimeru, po czym znowu wyzima. Następnie rozpuszczalnik ekstrahuje się całkowicie przez mycie w wodzie o temperaturze 70°C do 80°C przez 30 minut arkusz wyzima i następnie suszy przez godzinę w temperaturze 70°C do 100°C. Właściwości arkusza impregnowanego kompozycją poliuretanomocznikową podane są w tablicy III.

Tablica III

Składniki kompozycji polimocznikowej					
Elastomer poliuretanomocznikowy w przeliczeniu na suchą masę	100	80	60	80	60
Drobnodziarnisty węglan wapnia w stosunku do suchej masy	—	20	40	—	—

Węglan magnezu w stosunku do suchej masy	—	—	—	20	40
Stężenie polimeru (½)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Zawartość wody w roztworze (½)	—	3,5	3,5	3,5	3,5
Lepkość w cP w temperaturze 25°C	98	112	146	108	132

Właściwości materiału impregnowanego kompozycją poliuretanomocznikową					
grubość (mm)	1,45	1,52	1,48	1,56	1,55
waga (g/m ²)	505	535	550	528	545
ilość kompozycji związanej (g suchej masy/m ²)	245	275	290	268	285
przepuszczalność pary (g/m ² 24 godz. w temperaturze 40°C)	1460	2800	3100	2400	2950
przepuszczalność wody (min/100 g przepuszczonej wody)	48	18	12	25	19
sztywność według Gusley'a (mg)	860	630	960	590	860

Wielkość cząsteczek stosowanego drobnodziarnistego węglanu wapnia i węglanu magnezu wynosiła odpowiednio 0,7 do 1,0 i 0,5 do 2,0. W wyniku zastosowania drobnodziarnistego materiału nieorganicznego działającego jako czynnik zarodnikowy oraz wody (43% do liczby koagulacji) zgodnie z niniejszym wynalazkiem otrzymuje się materiały arkuszowe o wyraźnym wzroście przepuszczalności pary.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania skóropodobnego materiału arkuszowego przepuszczającego wilgoć przez powlekane lub impregnację podłoża roztworem polimeru, moczenie w celu skoagulowania i wytrącenia polimeru w cieczy, która nie jest rozpuszczalnikiem polimeru i podłoża, lecz miesza się z rozpuszczalnikiem polimeru, następnie mycie skoagulowanego produktu, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór polimeru zawierający drobnodziarnisty materiał o wielkości cząstek 0,04 mikrona do 500 mikronów, nierozpuszczalny w rozpuszczalniku i nierozpuszczalny.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że korzystnie stosuje się drobnodziarnisty stały materiał o wielkości cząstki 0,1 mikrona do 300 mikronów.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że do roztworu polimeru wprowadza się drobnoziarnisty materiał w ilości 5—70% wagowych w stosunku do wagi polimeru w roztworze.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako drobnoziarnisty materiał stały stosuje się strącony węglan wapnia, węglan magnezu, tlenki żelaza, tlenek tytanu, zmieloną miazgę drzewną, drobnoziarnistą glinę płukaną i tlenek cynku.

5. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik polimeru stosuje się aceton, tetrahydrofuran, acetonitryl, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, N,N-dwuetyloformamid, czterometylomocznik, sulfotlenek dwumetylu, metanol, kwas mrówkowy i meta-krezol.

6. Sposób według zastrz. 1—6, **znamienny tym**, że jako ciecz koagulująca stosuje się wodę, glikol etylenowy, glicerynę, metanol i etanol.