

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 73325

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 20.07.1968 (P. 128250)

Pierwszeństwo: 22.07.1967 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1974

Kl. 81,2

MKP D06n 3/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Bruno Zorn, Harald Oertel, Dieter Dieterich

Uprawniony z patentu: Farbenfabirken Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania mikroporowatych laminatów i folii przepuszczających parę wodną

1

Znany jest sposób wytwarzania folii przepuszczających parę wodną przez traktowanie wilgotnym powietrzem roztworu polieteropoliuretanów w higroskopijnych rozpuszczalnikach i następnie wycinanie rozpuszczalnika. Sposobem tym uzyskuje się niejednokrotnie wyniki, błony o często złej powierzchni i nieznacznej przepuszczalności pary wodnej.

Wad tych nie wykazuje późniejszy sposób, według którego otrzymuje się folie o niespodziewanie znacznie polepszonej przepuszczalności pary wodnej, dobrej jakości powierzchni i doskonałej przydatności, np. do wytwarzania sztucznej skóry lub pokrywania wyprawionej dwoiny lub materiałów włókienniczych, przy czym sposób polega na tym, że mieszaniny składające się z

a) 90 do 70 części wagowych (w przeliczeniu na substancję suchą) jednego lub kilku poliuretanomoczników wolnych od grup NCO otrzymanych przez reakcję wielkocząsteczkowych głównie liniowych nie miesających się z wodą związków poli-hydroksyloowych z końcowymi grupami OH i o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i ewentualnie innych małowagowych dioli z dwuizocyjanianami do preadduktu zawierającego grupy NCO, o co najmniej 0,75% wagowych wolnych grup NCO, następnie przedłużanie łańcucha za pomocą wody i/lub dwufunkcyjnego związku zawierającego reaktywne atomy wodoru przy atomach azotu, w wysokopo-

2

larnych, rozpuszczalnych w wodzie rozpuszczalnikach o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, oraz

b) 10—30 części wagowych (w przeliczeniu na substancję suchą) jednego lub kilku wielkocząsteczkowych przeważnie liniowych wolnych od grup NCO kationowych poliuretanów zawierających 8—30% grup uretanowych i ewentualnie mocznikowych i 0,5—2% wagowych czwartorzędowych amoniowych atomów azotu, przy czym kationowa żywica poliuretanowa jest w postaci wodnej zawiesiny lub koloidalnego roztworu o takim stężeniu, przy którym, po ich wprowadzeniu do gotowej mieszaniny zawartość wody w mieszaninie wynosi poniżej 7% wagowych,

c) rozpuszcza się w 200—2000 części wagowych rozpuszczalnego w wodzie wysokopolarnego rozpuszczalnika (dla a), o temperaturze wrzenia ponad 100°C, przy czym lepkość otrzymanego roztworu mierzona w aparacie Forda o dyszy wypływowej 6 mm wynosi 1—30 minut przy temperaturze 20°C, po czym

d) roztwór ten, po ukształtowaniu, żeluje w wilgotnym powietrzu, następnie wmywa rozpuszczalnik wodą i ewentualnie

e) przed żelowaniem dodaje do roztworu co najmniej 2,5% wagowych (w przeliczeniu na substancję suchą w stosunku do suchej substancji b) syntetycznych garbników anionowych, otrzymanych znanym sposobem z ewentualnie podstawionych

3 kwasów arylokarboksylowych, fenoli i formaldehydu, ewentualnie ze związków reagujących z kwasem siarkowym lub jego solami i innych reagujących z formaldehydem, lub traktuje następnie wodnym roztworem podanych syntetycznych garbników skoagulowane błony ze składników a) i b).

Stwierdzono, że sposób ten można znacznie ulepszyć przy zastosowaniu do wymywania rozpuszczalnika podanego pod d), zamiast wody, mieszaniny składającej się z nierozpuszczalnika, korzystnie wody, oraz rozpuszczalnika. Jako rozpuszczalnik stosuje się korzystnie dwumetyloformamid. Przeważnie produkt po ukształtowaniu pozostawia się w wilgotnym powietrzu w ciągu $\frac{1}{2}$ —20 minut. Operacja ta może być także zaniechana. W celu wymycia rozpuszczalnika można stosować kilka kąpiele z mieszanin rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik, przy czym stężenie rozpuszczalnika zmniejsza się w kolejnych kąpielach. Pierwsza kąpiel zawiera korzystnie około 80% rozpuszczalnika i 20% wody ostatnia zaś prawie sam nierozpuszczalnik lub tylko nierozpuszczalnik.

Jako składniki a) stosuje poliuretanomoczniki, które oprócz wiązania uretanowego zawierają ugrupowania $-R'-NH \cdot CO \cdot NH-$, które ewentualnie stanowią wycinek ugrupowań jak $-R'-NH \cdot CO \cdot NH-R-$, $-R'-NH \cdot CO \cdot NH-NH \cdot CO-R-$, $-R'-NH \cdot CO \cdot NH-NH \cdot CO \cdot NH-R-$, $R'-NH \cdot CO \cdot NH-NH \cdot CO \cdot O-R-$, o wzorze 1 i wzorze 2, $-R'-NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot R'$, $R'-NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH-R'$, w których R' oznacza dwuwartościowy rodnik organicznego dwuizocyjanienu i R oznacza również dwuwartościowy rodnik organiczny. Tego rodzaju ugrupowania powstają np. przy reakcji grup izocyjanianowych z dwufunkcyjnymi środkami przedłużającymi łańcuch, które zawierają przy atomach azotu reaktywne w stosunku do izocyjanianów atomy wodoru, np. z pierwszorzędowymi dwuaminami, hydrazyną, karbohydrazidem, dwuhydrazynami, dwuhydrazydami, dwusemnikarbazydami lub dwuestrami karbazynowymi. Również przy stosowaniu wody jako dwufunkcyjnego przedłużacza łańcucha powstają grupy mocznikowe $-R'-NH \cdot CO \cdot NH \cdot R'$.

Elastomeryczne poliuretanomoczniki można wytworzyć znanym sposobem. Wielkocząsteczkowe, głównie liniowe związki polihydroksylowe o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 z końcowymi grupami hydroksylowymi, ewentualnie razem z małowartościowymi dwualkoholami, poddaje się reakcji z nadmiarem dwuizocyjanianów najpierw do preadduktu z końcowymi grupami izocyjanionowymi, który następnie poddaje reakcji z wodą lub z dwufunkcyjnymi w stosowanych warunkach reakcji, związkami, zawierającymi przy atomach azotu atomy wodoru reaktywne w stosunku do izocyjanianów. Z uwagi na istotnie większą reaktywność i szybkość reakcji reakcję przedłużania łańcucha przeprowadza się w wysokopolarnych, rozpuszczalnych w wodzie, rozpuszczalnikach o temperaturze wrzenia powyżej 100°C.

Wytwarzanie takich roztworów poliuretanomoczników podano na przykład w niemieckich opisach patentowych nr nr 888 766, 1 123 467, 1 150 517, 1 154 937, niemieckich wyłożeniach nr 1 161 007,

1 183 196, 1 186 618, w belgijskich opisach patentowych nr 649 619, 646 637, 658 363, 664 344, 664 346, 666 208, francuskich opisach patentowych nr 1 360 082, 1 371 391, 1 383 077, oraz w opisach St. Zjedn. Am. nr 2 929 803, 2 929 804, 3 040 003.

Jako wielkocząsteczkowe zasadniczo liniowe związki polihydroksylowe z końcowymi grupami hydroksylowymi stosuje się poliestro-amidy poliestrów, polietery, poliacetale, poliwęglany poli-N-alkilouretany lub ich mieszaniny, także związki z grupami estrowymi, eterowymi, amidowymi, uretanowymi, N-alkilouretanowymi o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i o temperaturze topnienia leżącej korzystnie poniżej 60°C, najkorzystniej poniżej 45°C, gdyż przeciwnie przy temperaturach około 0°C występuje łatwo zbyt silne utwardzanie gotowych produktów przy jednoczesnej niepożądaną zmianie właściwości.

Zwłaszcza stosuje się poliestry kwasu adypinowego ewentualnie z mieszaninami dwualkoholi jak glikol etylenowy, glikol propylenowy, butandiol-1,4, 2,2-dwumetylopropandiol, heksandiol-1,6, bis-hydroksylometylo-cykloheksan, korzystnie stosuje się poliestry z diolami o pięciu lub więcej atomach węgla lub ich mieszaninami, ponieważ takie poliestry wykazują względnie dobrą odporność na hydrolizę. Podobnymi surowcami wyjściowymi są również poliestry o wąskim rozrzucie ciężaru cząsteczkowego otrzymane przez polimeryzację kaprolaktanu z glikolem dwuetylenowym.

Poliuretanomoczniki o doskonałej odporności na hydrolizę można otrzymać z polieterów, korzystnie z politetrametylenoeterodiolu, które mogą być również stosowane w postaci mieszanym polieterów otrzymanych (przez dokondensowanie małych ilości tlenku etylenu lub epichlorhydrynu) lub modyfikację grup końcowych przez zastąpienie grup OH ugrupowaniem $-O \cdot CO \cdot N(\text{alkil}) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. Przy odpornych na płomień produktach sposobu stosuje się również poliepiclorhydrynu, z końcowymi grupami OH, o podanym zakresie ciężaru cząsteczkowego. Nieprzydatnymi związkami polihydroksylowymi są związki mieszające się z wodą np. diole eterów polietylenowych, ponieważ dają poliuretany o dużej chłonności wody pęczniejące w wodzie z utratą porowatości.

Jako dwuizocyjaniany stosuje się, ewentualnie w mieszaninie, dwuizocyjaniany alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne, aromatyczne i heterocykliczne. Przede wszystkim stosuje się dwuizocyjaniany o budowie symetrycznej, np. 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylometanu, 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylo-dwumetylometanu, dwuizocyjanian 2,2', 6,6'-czterometylo-dwufenylometanu, 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylu, 4,4'-dwiuizocyjanian eteru dwufenyloowego lub ich pochodne podstawione alkilem, alkoksylem lub chlorowcem, dalej 2,4-lub 2,6-dwiuizocyjanian toluilenu lub ich mieszaniny techniczne, dwuizocyjanian dwuizopropylu-fenylenu, dwuizocyjanian m-ksylilenu, dwuizocyjanian p-ksylilenu, dwuizocyjanian $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -czterometylo-p-ksylilenu, inne produkty podstawione alkilem lub chlorowcem, dimeryczny 2,4-dwiuizocyjanian toluilenu bis-(3-metylo-4-izocyjanatofenylu)-mocznik, 1,5-dwiuizocyjanian naftyleny.

Mogą być stosowane w pewnym procencie alifatyczne dwuizocyjaniany jak 1,6-dwuizocyjanian heksanu, 1,4-dwuizocyjanian cykloheksanu, 4,4'-dwuizocyjanian dwucykloheksylometanu, 1-izocyjanato-3-izocyjanatometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksan, lub 1,6-dwuizocyjanian 2,2,4-trójmetyloheksanu lub 1,6-dwuizocyjanian 2,2,4-trójmetyloheksanu, dając przy naświetleniu bardzo mało zabarwione produkty.

Z uwagi na dostępność techniczną oraz właściwości stosuje się korzystnie 4,4'-dwuizocyjanian dwufenylometanu, izomeryczne dwuizocyjaniany toluenu oraz ewentualnie z dodatkiem 1,6-dwuizocyjanianu heksanu i 4,4'-dwuizocyjanianu dwucykloheksylometanu.

Wielocząsteczkowe związki polihydroksylowe poddaje się reakcji z dwuizocyjanianami w stosunku molowym 1:1,25 do 1:4,0 ewentualnie w kilku stopniach, w stopie lub w rozpuszczalnikach obojętnych w stosunku do izocyjanianów jak czterowodorofuran, dioksan, chlorobenzen, przy temperaturze od około 40 do 130°C, korzystnie 70—100°C. Stosuje się taki czas reakcji, przy którym otrzymuje się głównie liniowy preaddukt z końcowymi grupami NCO, który po reakcji z prawie równomolowymi ilościami dwufunkcyjnych środków przedłużających łańcuch daje głównie liniowy elastomeryczny poliuretanomocznik rozpuszczalny w wysokopolarnych rozpuszczalnikach jak dwumetyloformamid.

Reakcja między wielkocząsteczkowym związkiem polihydroksylowym i dwuizocyjanianem przy stosunku molowym 1:2 daje głównie preaddukt, w którym ze związkiem polihydroksylowym połączony jest, jako grupa końcowa, dwuizocyjanian każdorazowo wiązaniem uretanowym, przy podwyższeniu stosunku molowego OH/NCO do wartości powyżej 1:2 zostaje jeszcze wolny dwuizocyjanian. Natomiast przy stosunku NCO poniżej 1:2 zachodzi najpierw połączenie kilku związków polihydroksylowych poprzez wiązanie uretanowe.

Przykładowo przy stosunku 1:1,5 łączą się dwa mole związku polihydroksylowego z jednym molem dwuizocyjanianu wiązaniem uretanowym a oba końce wiążą jeszcze po jednym molem dwuizocyjanianu. Reakcję tę można przeprowadzić rozdzielnie w dwóch etapach. Reakcję z dwuizocyjanianami przy mniejszym ciężarze związku polihydroksylowego, np. 750—1250 przeprowadza się korzystnie przy niższych stosunkach OH/NCO, np 1:1,25 do 1:2,0, a przy większym ciężarze cząsteczkowym, np. 1700—2500 korzystnie przy wyższych stosunkach OH/NCO, np. 1:1,65 do 1:3.

Obok wielkocząsteczkowych związków polihydroksylowych można stosować łącznie małowielkocząsteczkowe diole (ciężar cząsteczkowy korzystnie poniżej 250), np. glikol etylenowy, butandiol-1,4, bis-N,N-(beta-hydroksyetylo)-metyloaminę, bis-N,N-(beta-hydroksypropylo)-metyloaminę N,N'-bis-hydroksyetylopiperazynę lub eter bis-(beta-hydroksyetylo) hydrochinonu w ilościach przykładowo wynoszących 10—300% molowych zawartości OH, korzystnie 20—100% molowych w stosunku do wielkocząsteczkowego związku polihydroksylowego. Zastosowanie dioli z trzeciorzędowym atomem azotu

poprawia przy tym zwłaszcza zdolność do zabarwienia się, odporność na światło i stwarza miejsca podatne do dalszej obróbki następczej, np. dla usieciowania przykładowo za pomocą związków o silnych działaniach alkilujących.

Zawartość w preaddukcie grup NCO (w przeliczeniu na preaddukt wolny od rozpuszczalnika) ma decydujący wpływ na właściwości otrzymanych z preadduktu poliuretanomoczników. Zawartość ta musi wynosić najmniej 0,75% wagowych, a korzystnie winna wynosić od około 1,5 do około 7,6% wagowych, zwłaszcza około 1,5—4,0% wagowych aby otrzymać poliuretanomoczniki o dostatecznie wysokiej temperaturze topnienia, dobrej wytrzymałości na rozciąganie, dobrym wydłużeniu przy zerwaniu oraz dobrych wartościach naprężeń.

W przypadku reakcji przedłużania łańcucha za pomocą wody, korzystnie zawartość NCO jest wyższa np. 3,5—7,6% wagowych, ponieważ część grup NCO zmydla się najpierw do grup aminowych. Środki przedłużające łańcuch winny mieć ciężar cząsteczkowy od 18 do około 500, korzystnie 32—350. Oprócz wody przykładowo stosuje się, ewentualnie w mieszaninie, etylenodwuaminę, 1,2-lub 1,3-propylenodwuaminę, 1,4-czterometylenodwuaminę, 1,6-sześciometylenodwuaminę, 2,2,4-trójmetyloheksano-dwuaminę-1,6, 1-metylo-cykloheksano-2,4-dwuaminę, 1-amino-, -3-aminometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksan, 4,4-dwuamino-dwucykloheksylometan, bis-(gamma-aminopropylo)-metyloaminę, bis-(beta-aminoetylo)-oksamid, N,N-bis-(gamma-aminopropylo)-piperazynę lub aromatyczne dwupierwszorzędowe aminy jak 4,4'-dwuamino-dwufenylometan, siarczek 4,4'-dwuaminodwufenylu, eter 4,4'-dwuaminodwufenylowy, 1-metylo-2,4-dwuaminobenzen lub aryloalifatyczne dwupierwszorzędowe dwuaminy jak m-ksylilenodwuamina, p-ksylilenodwuamina, alfa,alfa,alfa',alfa'-czterometylo-p-ksylilenodwuamina, 1,3-bis-(beta-aminoizopropylo)-benzen, dalej dwuaminy zawierające grupy sulfonowe jak kwas 4,4'-dwuaminostylbenzo-2,2'-dwusulfonowy lub kwas 4,4'-dwuaminodwufenyloetano-2,2'-dwusulfonowy, kwas etylenodwuamino-N-butylosulfonowy, kwas sześciometyleno-dwuamino-1,6-N-butylosulfonowy, kwas 1,6-sześciometyleno-3-sulfonowy lub ich sole metali alkalicznych, hydrazydy jak karbohidrydazyd, dwuhydrazyd kwasu adypinowego, dwuhydrazyd kwasu hydroakrylowego, N-metylo-bis(hydrazyd kwasu propionowego), N,N'-piperazyno-bis(hydrazyd kwasu propionowego), dwuhydrazyd kwasu izoftalowego sześciometyleno-bis-semikarbazyd, bis-ester karbazynowy butandiolu, hydrazyd kwasu aminokapronowego, dalej hydrazynę, np. także w postaci wodzianu hydrazyny, oraz dwuhydrazyny jak np. N,N'-dwuaminopiperazyna.

Mogą być stosowane również (korzystnie w ilości mniejszej niż 30% molowych) drugorzędowe dwuaminy korzystnie o budowie symetrycznej jak piperazyna lub 2,5-dwumetylopiperazyna. Jako korzystne środki przedłużające łańcuch stosuje się etylenodwuaminę, m-ksylilenodwuaminę, hydrazynę, karbohydrazyd lub wodę, która stanowi najmniej 50% molowych, korzystnie więcej niż 80% molowych wprowadzonego środka przedłużającego łańcuch. Przy stosowaniu mieszanin środków prze-

dłużających łańcuch wzrasta z reguły rozpuszczalność poliuretanomoczników, a temperatura topnienia elastomerów obniża się.

Reakcję ze środkami przedłużającymi łańcuch zachodzi w wysokopolarnych rozpuszczalnikach w wodzie rozpuszczalnikach wrzących powyżej temperatury 100°C. Stosuje się rozpuszczalniki zawierające grupy amidowe lub sulfotlenkowe zdolne do mocnych wiązań poprzez mostek wodorowy, przykładowo dwumetyloformamid, dwuetyloformamid, dwumetyloacetamid, formylomorfolinę, sześciometyloamid kwasu fosforowego, sulfotlenek dwumetylowy lub ich mieszaniny.

Technicznie korzystnym rozpuszczalnikiem jest dwumetyloformamid. W pewnym procencie wynoszącym maksymalnie około 33% wagowych ilości rozpuszczalnika mogą być dodane do wysokopolarnych rozpuszczalników amidowych rozpuszczalniki o mniejszej polarności które same nie mogą rozpuszczać poliuretanomoczników np. czterowodorfuran, dioksan, aceton, octan eteru jednometylowego glikolu. Stężenie roztworu elastomeru a) winno korzystnie wynosić 5—33% wagowych, zwłaszcza 15—27% wagowych, przy czym lepkości winny korzystnie zawierać się w granicach 1—1000 puazów, zwłaszcza 50—800 puazów/20°C.

Podane środki przedłużające łańcuch reagują nagle bardzo szybko z preadduktami z utworzeniem poliuretanomoczników, tak że reakcję przedłużania łańcucha można przeprowadzić sposobem ciągłym lub okresowo przeważnie przy temperaturze poniżej 100°C, a w przypadku np. względnie trudno rozpuszczalnych związków dwuhydrazidu przy temperaturze około 50—70°C. W większości przypadków wystarczy temperatura pokojowa, natomiast przy stosowaniu bardzo reaktywnych dwuamin alifatycznych lub hydrazyn w pewnych warunkach trzeba chłodzić np. do -10°C lub prowadzić proces nie z wolną hydrazyną lub wolnymi dwuaminami lecz z zawiesinami kwasów karbazykowych lub aminowęglanów otrzymanych przez dodanie CO₂ (według niemieckich zgłoszeń F 38898 IV d/39c i F 39038 IV d/39c), które zapewniają bezpieczną reakcję również przy temperaturze pokojowej.

Reakcję preadduktu prowadzi się z prawie równoważnymi ilościami lub nadmiarem (np. 1—20% molarowych nadmiaru) środków przedłużających łańcuch. Im większy stosuje się nadmiar środków przedłużających łańcuch tym mniejszy jest ciężar cząsteczkowy otrzymywanych poliuretanomoczników. Przez ostrożne dodanie innych, korzystnie mniej reaktywnych alifatycznych dwu- i trójizocyjanianów, można uzyskać pożądaną ciężar cząsteczkowy lub pożądaną lepkość roztworu (niemiecki opis patentowy 1 157 386). Po uzyskaniu odpowiedniej lepkości, można w celu stabilizacji poddać reakcji grupy końcowe z monoizocyjanianami, jak np. izocyjanian butylu, bezwodnikami lub innymi acylowanymi substancjami.

Do roztworów poliuretanomoczników można dodać organiczne lub nieorganiczne pigmenty, wybielacze optyczne, absorbery ultrafioletu, antyutleniacze fenolowe, specjalne środki światłochronne jak N,N-dwualkilosemikarbazydy lub N,N-dwualkilohydrazyny, substancje sieciujące jak np. paraformal-

dehyd, etery sześciometylomelaminy lub inne pochodne formaldehydu, środki czwartorzędowe lub poliazrydynomoczniki. W wyniku następnej reakcji usieciowania wywołanej np. termicznie zmienia się zasadniczo tylko odporność na rozpuszczanie i pęcznienie wywołane wysokopolarnymi rozpuszczalnikami. Powyższe elastomery poliuretanomocznikowe ze względu na ich budowę z „miękkich segmentów” (związek polihydroksylowy) i „twardych segmentów” (części cząsteczki zbudowane z dwuizocyjanianów i NH-środków przedłużających łańcuch lub wody) pomimo ich zasadniczo liniowej budowy wykazują właściwości usieciowanych elastomerów. Usieciowanie zachodzi wewnątrz segmentu mocznikowego R-NH.CO. NH- w wyniku typowego silnego wiązania za pomocą ubocznych wartościowości mostków wodorowych.

Elastomery poliuretanomocznikowe różnią się przy tym od czystych poliuretanów, ewentualnie również usieciowanych (otrzymanych przez reakcję NCO preadduktów z diolami) bardzo korzystnie zmniejszoną termoplastycznością, wyższymi temperaturami topnienia, wyższymi wytrzymałościami na rozerwanie i wyższymi wartościami naprężeń. Ponadto elastomery te rozpuszczają się tylko jeszcze w wysokopolarnych rozpuszczalnikach jak dwumetyloformamid lub sulfotlenek dwumetylowy. Mechaniczne dane wytrzymałościowe lub właściwości elastyczne błon otrzymanych z tych roztworów poliuretanomoczników oznaczają się po pocięciu błon np. na paski lub nici.

W sposobie według wynalazku są przydatne zwłaszcza takie roztwory których błony mają następujące właściwości: Temperatura topnienia oznaczona w aparacie Koflera najmniej 196°C, korzystnie powyżej 200°C. Wytrzymałość na rozerwanie najmniej około 250 kg/cm², korzystnie 300—800 kg/cm². Wydłużenie przy zerwaniu najmniej 200% korzystnie 400—800%. Naprężenia, przy pierwszym wydłużeniu o 20%, najmniej 5,0 kg/cm², korzystnie 10—30 kg/cm², przy wydłużeniu o 100% najmniej 20 kg/cm², korzystnie 45—75 kg/cm².

Ciężar cząsteczkowy powodujący lepkość $\eta \frac{1_n \eta_R}{C}$

= 0,6 korzystnie 0,90—1,9 przy rozpuszczeniu 1,0 g elastomeru przy temperaturze 20°C w 100 ml sześciometyloamidu kwasu fosforowego (tris-dwumetyloamid kwasu fosforowego). Ponadto poliuretanomoczniki winny nie rozpuszczać się w słabo polarnych rozpuszczalnikach jak czterowodorfuran, dioksan, octan eteru monoetylowego glikolu (bez odbudowy) lecz tylko w wysokopolarnych rozpuszczalnikach jak np. dwumetyloformamid. Jako składniki b) stosuje się poliuretany zawierające w wystarczającej ilości czwartorzędowe grupy amoniowe przez co poliuretany uzyskują określony hydrofilowy charakter a przede wszystkim uzyskują zdolności tworzenia, bez pomocy emulgatorów i zwilżaczy, wodnych zawiesin lub przezroczystych koloidalnych roztworów asocjacji cząsteczek.

Takie poliuretany kationowe, np. otrzymuje się stosując przy wytwarzaniu poliuretanu conajmniej jeden składnik zawierający jeden lub kilka zasadowych trzeciorzędowych atomów azotu i poddając

reakcji otrzymany poliuretan zawierający zasadowe trzeciorzędowe atomy azotu ze środkami alkilującymi lub nieorganicznymi względnie organicznymi kwasami. Przy czym jest całkowicie obojętne w jakim położeniu cząsteczki poliuretanu znajdują się zasadowe atomy azotu. Można wychodzić także z poliuretanów zawierających atomy chlorowce zdolne do czwartorzędowania i poddać je reakcji z trzeciorzędowymi aminami. Ponadto można wytworzyć poliuretany przy czwartorzędowaniu połączonym z budową łańcucha np. przez wytwarzanie dwuchlorowcówuretanów z ewentualnie wielkocząsteczkowych dioli i izocyjanianów z reaktywnymi atomami chlorowca lub z dwuizocyjanianów i chlorowcówalkoholi i przez reakcję tak otrzymanych dwuchlorowcówuretanów z dwutrzeciorzędowymi aminami.

Odwrotnie można wytworzyć dwutrzeciorzędowe dwuaminouretany ze związków z dwoma grupami izocyjanowymi i trzeciorzędowych aminoalkoholi, po czym poddać je reakcji z reaktywnymi związkami dwuchlorowcowymi. Oczywiście kationową żywicę poliuretanową można także wytworzyć przy zastosowaniu kationowych składników wyjściowych w postaci soli czwartorzędowanego zasadowego polieteru lub izocyjanianu zawierającego czwartorzędowy atom azotu.

Wymienione sposoby są podane np. w niemieckich wyłożeniach 1 184 946, 1 178 586, 1 179 363 i w belgijskich opisach patentowych 653 223, 658 026, 638 799. W nich podano również materiały wyjściowe służące do wytwarzania poliuretanów w postaci soli. Żywica poliuretanowa może zawierać obok grup uretanowych również grupy mocznikowe. Dla osiągnięcia zadawalającej jakości produktu końcowego zawartość grup uretanowych i ewentualnie mocznikowych winna stanowić 8—35% wagowych żywicy poliuretanowej.

Zawartość czwartorzędowych grup amoniowych winna stanowić około 0,5—2,0% wagowych, korzystnie 0,8—1,8% wagowych żywicy poliuretanowej. Produkty z niższą zawartością soli są mniej przydatne, gdyż przeważnie dają hydrofobowe gruboziarniste zawiesiny które działają strącająco na składniki a), a z kolei produkty zawierające znacznie powyżej 2% czwartorzędowego azotu są już prawie rozpuszczalne w wodzie i ze względu na wysoką hydrofilność są również nie przydatne.

W zależności od składu chemicznego i sposobów wytwarzania a zwłaszcza od zawartości czwartorzędowych grup amoniowych otrzymuje się wodno-koloidalne roztwory lub zawiesiny o wielkości cząstek około 10—1000 mμ. Oczywiście zawiesiny mogą jeszcze zawierać rozpuszczalniki organiczne w ilości do około 50%, przykładowo aceton, lub dwumetyloformamid. Można zatem nie usuwać z wytworzonej zawiesiny rozpuszczalnika stosowanego do wytwarzania zawiesin według DAS 1 184 946, DAS 1 178 586 lub belgijskiego opisu patentowego 653 223 i można ponadto również stosować przy wytwarzaniu zawiesiny wysokowrzące rozpuszczalniki jak dwumetyloformamid.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się poliuretany wytworzone z wielkocząsteczkowych związków polihydroksylowych o ciężarze cząstecz-

kowym 500—5000, poliizocyjanianów, zasadowego środka przedłużającego łańcuch z trzeciorzędowymi atomami azotu korzystnie podstawionymi rodnikami alifatycznymi jak np. N-metylodwuetanoloamina, N,N-bis-(gamma-aminopropyl)-metyloamina i ewentualnie innych środków przedłużających łańcuch jak korzystnie dwualkohole i również dwuaminy, woda, hydrazyny lub podstawione hydrazyny. Głównie liniowa żywica poliuretanowa rozpuszczalna na zimno w rozpuszczalnikach organicznych jak dwumetyloformamid korzystnie zawiera 5—12% N-metylodwuetanoloaminy.

10—60% trzeciorzędowych atomów azotu wbudowanych przy tym do żywicy poliuretanowej czwartorzęduje się środkiem alkilującym jak siarczan dwumetylowy, eter metylowochlorometylowy, siarczan dwuetylowy, bromoetanol i 50—70% zubożenia się w obecności wody za pomocą kwasu jak kwas solny, mlekowy, octowy a 10—20% trzeciorzędowego azotu przeważnie nieprzereagowuje na sól. Korzystnie stosuje się, przynajmniej jako część, dwu- lub trójfunkcyjne środki alkilujące, jak dwubromobutan dwuchlorek p-ksylilenu, 1,3-dwumetylo-4,6-bis-chlorometylobenzen, metyleno-bis-bromoacetamid, trójester kwasu chlorooctowego i trójmetylopropandiolu, lub trójfunkcyjne kwasy o wartości pK poniżej 4 jak kwas fosforowy, szczawowy, siarkowy każdorazowo w postaci wodnego roztworu, przy czym reagują one przeważnie monofunkcyjnie i następnie w gotowej mikroporowatej błonie wywierają działanie sieciujące. Dla późniejszego usieciowania zdyspergowane poliuretany mogą mieć oczywiście wbudowane również np. grupy metylo-eterowe.

Roztwory koloidalne lub zawiesiny bez rozpuszczalników organicznych wytwarza się z możliwie wysoką zawartością substancji suchej, np. 40—60%, ponieważ zbyt wysoka zawartość wody działa szkodliwie na skuteczność produktu w operacji koagulacji. W przypadku gdy zawiesina zawiera jeszcze rozpuszczalniki organiczne zawartość substancji stałej może być również niższa, np. 25—50%. We wszystkich przypadkach stężenie zawiesiny lub roztworu musi być tak duże, że wprowadzona z nimi woda do gotowej mieszaniny wynosi poniżej 7% wagowych.

Jako rozpuszczalniki c) służą rozpuszczalne w wodzie rozpuszczalniki poliuretanu a) o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, korzystnie zawierające grupy amidowe lub sulfotlenkowe, zwłaszcza N,N'-dwumetyloformamid N,N'-dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylowy i ich mieszaniny. W celu wytworzenia mieszaniny wodną kationową zawiesiną poliuretanu b) korzystnie rozcieńcza się najpierw rozpuszczalnikami c) najlepiej przy zastosowaniu szybkoobrotowego mieszadła. Roztwór ten, opalizujący do lekko mętnego łączy się przy mieszanii z roztworem poliuretanu a).

Dodatkowe ogrzewanie do powyżej 60°C można pominąć, wystarczy zmieszanie roztworów na zimno. Korzystnie pozostawia się jeszcze mieszaninę w spokoju w ciągu 12—24 godzin przed ukształtowaniem i żelowaniem. Następnie można ją krótko przemieszać i odpowietrzyć i jest ona gotowa do użytku. Mieszaninę można jeszcze także ogrzać

przy mieszaniu w ciągu 10—60 minut do temperatury 40—60°C i po ochłodzeniu stosować bezpośrednio.

Stosunek poliuretanu a) do b) w mieszaniu zależy w pewnym stopniu od każdorazowo stosowanych składników lecz zawiera się jednak w granicach 90—70% wagowych korzystnie 85—75% wagowych składnika a) i 10—30% wagowych składnika b), każdorazowo liczonych na substancję suchą, korzystnie 15—25%.

Najwłaściwszy stosunek dla uzyskania określonej przepuszczalności pary wodnej uzyskuje się łatwo po przeprowadzeniu próby doświadczalnej. Stężenie rozpuszczonej mieszaniny może zmieniać się w szerokich granicach, korzystnie jednak wynosi 10—35% wagowych substancji stałej.

Przy stosowaniu mniej stężonych roztworów można otrzymać przy koagulacji błony o nieefektywnej powierzchni, a przy stosowaniu wyższych stężeń może zmniejszyć się porowatość. Korzystnie stosuje się w podanych granicach o tyle więcej składnika b) w mieszaniu o ile nanosi się grubszą warstwę roztworu gdyż przy tym poprawia się żelowanie i przepuszczalność pary wodnej.

Stężenie wodnej zawiesiny kationowego poliuretanu b) dobiera się tak, że w mieszanym roztworze poliuretanu przygotowanym do żelowania zawartość wprowadzonej wody wynosi poniżej 7% wagowych, korzystnie tylko 3—5% wagowych. Dlatego wodne zawiesiny winny mieć możliwie wysokie stężenie, np. 40—60% wagowych kationowego poliuretanu.

Gotowy mieszany roztwór winien wykazywać przy temperaturze 20°C lepkość 1—30 minut, korzystnie 2—10 minut mierzoną w aparacie Forda o dyszy wypływowej 6 mm. Przed pomiarem należy roztwór dobrze przemieszać ponieważ wykazuje niekiedy zjawisko tioksotropii i przy niedostatecznym przemieszaniu zgęstka żelu może wykazywać wyższą lepkość.

Do mieszanego roztworu można dodać znane anionowe kwaśne lub bezpośrednie lub zasadowe barwniki stosowane do barwienia materiałów włókienniczych i skóry lub organiczne lub nieorganiczne pigmenty. Barwniki winny się rozpuszczać w stosowanych rozpuszczalnikach. W przypadku gdy niektóre barwniki nierozpuszczają się w rozpuszczalniku, skoagulowaną błonę po wymyciu rozpuszczalnika, np. przy temperaturze 50—70°C można barwić w kąpielach wodnej sposobem stosowanym przy barwieniu włókien tekstylnych. Ponadto w celu modyfikacji właściwości gotowych błon można dodać do roztworu do 50% wagowych w przeliczeniu na substancję stałą, polimerów winylu, np. polichlorku winylu, poliakrylonitrylu lub kopolimerów etyleno-octan winylu, które ewentualnie są niezmydlone.

W celu wytworzenia błon roztwór nanosi się na porowate lub nieporowate podłoże, np. przez smarowanie, wylewanie lub nakładanie. Grubość warstwy, uzależniona jest od pożądanej grubości gotowej folii. Przeważnie wystarczają grubości warstwy roztworu wynoszące 0,5—1,5 mm. W przypadku bezpośredniego powlekania masą poliuretanową stosuje się podłoże porowate. Takim podłożem może być np. tkaniny, dzianiny, runo, filce.

W przypadku wytwarzania porowatych folii poli-

uretanowych, które znanym odwrotnym sposobem mają być przeniesione na porowate podłoże, np. naklejone, stosuje się podłoże nieporowate, np. płyty szklane, taśmy metalowe (ewentualnie o pożądanej strukturze powierzchni) lub taśmy tkane pokryte tworzywami sztucznymi, np. perfluoropolietylenem. Tym sposobem można powleć, np. drewno, dwoinę wyprawioną, tkane i nietkane materiały włókiennicze, mur lub metal.

Porowate lub nieporowate podłoże powleczone roztworem poddaje się następnie działaniu korzystnie ruchomego wilgotnego powietrza o temperaturze korzystnie 10—40°C i względnej wilgotności powietrza wynoszącej korzystnie 60—99%, a zwłaszcza 80—98% aż do wystąpienia żelowania roztworu, co zachodzi w zależności od grubości warstwy przeważnie po 1—30 minutach, zwłaszcza po 10—30 minutach, niekiedy także później, a w szczególności przy nieruchomym powietrzu dopiero po około 1 do 10 godzin.

Warstwa poliuretanowa nie może przy tym wyraźnie mętnieć. Jednakże stwierdza się lekkie zestalenie, żelowanie lub pęcznienie, to znaczy że mocno zmniejszyła się płynność i wydzieliła się część rozpuszczalnika. W tym stanie pochłanianie wilgoci jest małe. Należy warunki żelowania tak ustalić, aby pochłanianie wilgoci przez mieszany roztwór poliuretanowy wynosiło 2—4% to znaczy zawartość wody wzrastała powyżej około 7% wagowych łącznie z wodą wprowadzoną z zawiesiną poliuretanową b) przy wytwarzaniu mieszanego roztworu poliuretanowego.

Warunki żelowania i pochłaniania niezbędnej ilości wody zależą od ruchu powietrza i wilgotności w czasie procesu żelowania, od wprowadzonych składników i ich stosunku ilościowego w mieszaninie, stężenia i od grubości naniesionej warstwy roztworu. Korzystne warunki przy których otrzymuje się określone, pożądane wartości przepuszczalności pary wodnej można ustalić łatwo w próbach doświadczalnych.

Masę żelowaną na podłożu lub korzystnie nieżelowaną zanurza się razem z podłożem w mieszaninie rozpuszczalnik-nerozpuszczalnik, korzystnie mieszanina dwumetyloformamid-woda, wylugowuje się rozpuszczalnik korzystnie w kąpielach o zmniejszającym się stężeniu rozpuszczalnika. Można to przeprowadzić znanym ciągłym sposobem przez przemieszczenie cieczy przemylających i wielokrotną zmianę kąpeli i wyżęcie wystarczająco utwardzonej błony.

W zależności od wykonania sposobu błona może pozostać na podłożu lub może być oddzielona od podłoża. Oddzielenie jest korzystne w przypadku gdy w celu wytworzenia porowatej błony mieszany roztwór poliuretanowy ewentualnie żeluje i koaguluje na nieporowatym podłożu. Czas przebywania pierwszej kąpeli winien wynosić najmniej jedną minutę.

Stosunek nierozpuszczalnika, zwłaszcza wody, do rozpuszczalnika wynosi w początkowych kąpielach 95 : 5 do 5 : 95, korzystnie 50 : 50 do 20 : 80. Zamiast korzystnej wody można stosować inne nierozpuszczalniki zasadniczo nie spęczniające poliuretanu, np. metanol, etanol itd. Po wymyciu rozpuszczal-

nika porowatą błonę poliuretanową można potraktować np. 2,5—25%-owym wodnym roztworem jednego lub kilku anionowych garbników syntetycznych.

W wyniku tej operacji poprawia się chwyt i często przepuszczalność pary wodnej. Jako syntetyczne garbniki anionowe można stosować znane produkty znajdujące się w handlu, otrzymywane znanym sposobem z ewentualnie podstawionych kwasów arylosulfonowych, arylokarboksylowych, fenoli i formaldehydu ewentualnie ze związków reagujących kwasem siarkawym lub jego solami i innych reagujących z formaldehydem.

Przykładami składników reagujących z formaldehydem są: kwasy fenolosulfonowe, krezolosulfonowe, naftalenosulfonowe, pirokatechina, fenol, o-chlorofenol, kwas salicylowy, fenoksy-octowy, dwuhydroksydwufenylosulfon, 4,4-dwuhydroksydwufenylo-dwumetylometan, rezorcyna, kwasy ligninosulfonowe, kwas fenoksy-benzenosulfonowy oraz w połączeniu z wyżej podanym np. mocznik i naftalen. W szczególnie korzystnej odmianie wykonania sposobu syntetyczny garbnik anionowy lub mieszaninę garbników dysperguje się równomiernie w mieszanym roztworze poliuretanu, ewentualnie zawierającym barwniki.

Korzystnie garbnik najpierw się dysperguje w rozpuszczalniku podanym pod c), przy tym nie jest istotne czy barwnik jest postaci kwasnej lub obojętnej. Wprowadzona ilość garbnika wynosi przeważnie powyżej 2,5% wagowych, korzystnie 5—100% wagowych w stosunku do kationowego poliuretanu b) (zarówno garbnik jak i kationowy poliuretan są przeliczone na substancję suchą). Przy tym sposobie postępowania przyspiesza się proces żelowania i podwyższa jeszcze bardziej przepuszczalność pary wodnej.

Gotowe skoagulowane błony uwolnione od rozpuszczalnika odwadnia się np. przez suszenie. Temperatura suszenia winna leżeć poniżej temperatury mięknienia folii poliuretanowej. Korzystnie stosuje się temperatury 20—100°C, zwłaszcza 50—70°C i ruchome powietrze lub niższe temperatury i obniżone ciśnienie.

Suche lub jeszcze wilgotne, ewentualnie wyżęte błony można korzystnie poddać dodatkowej obróbce roztworami lub zawiesinami mineralnych, roślinnych lub zwierzęcych olejów, lub także polisiloksanolami lub innymi produktami syntetycznymi stosowanymi przy natłuszczaniu skóry. Obróbka ta może dać dalsze podwyższenie przepuszczalności pary wodnej, a przede wszystkim istotną poprawę wytrzymałości na ścieranie. Ponadto poprawia się jeszcze dodatkowo chwyt błony. O ile produkty te rozpuszczają się w mieszanym roztworze poliuretanowym wprowadza się je już do tego roztworu. Korzystny stosunek ilościowy wynosi 1—10% wagowych w stosunku do suchej mieszaniny poliuretanowej.

Odpowiednimi produktami są przykładowo: olej parafinowy, surowy lub sulfonowany, olej olbrętowy, olej kopytkowy, surowa lub sulfonowana oliwa, tłuszcz kokosowy, olej rycynowy, dwumetylopolisiloksanole, polimetylenopolisiloksanole, alkohol oleilowy, izocyjanian stearylu, produkty reakcji sul-

fochlorowanych alifatycznych węglowodorów, łańcuchowych z amoniakiem lub aminami.

Błony otrzymane sposobem według wynalazku, folie lub laminaty, w celu poprawienia ich wyglądu, mogą być poddane wykończeniu i zaopatrzone w apreturę. Poszczególne operacje sposobu od naniesienia roztworu do wysuszenia folii można przeprowadzić korzystnie sposobem ciągłym. Otrzymane folie stosuje się przeważnie jako sztuczną skórę do obuwia, do wyściełania, do wyrobów galanteryjnych lub na obicia.

Przykład I. Wytwarzanie poliuretanomocznika a). 6500 części (części oznaczają zawsze części wagowe jeśli nie podano inaczej) odwodnionego przy 130°C/12 torr w ciągu godziny mieszanego poliesteru o liczbie hydroksylowej 67,75 otrzymanego z kwasu adypinowego i heksandiolu-1,6 i 2,2-dwumetylopropiandiolu-1,3 (stosunek molowy glikoli w mieszaninie 65:35) razem z 1713 częściami 4,4'-dwuizocyjanianu dwufenylometanu (stosunek molowy poliester/dwuizocyjanianu = 1:1,75) doprowadzono przy mieszaniu do temperatury wewnętrznej 96—98°C i utrzymano przy tej temperaturze w ciągu 70 minut 8000 części gorącego stopu preadduktu NCO (zawartość NCO 3,02%) wprowadzono do ogrzanego do około 60°C roztworu 266 części karbohydrazidu w 23140 częściach dwumetyloformamidu, przy czym wytworzył się przy stężeniu 26,3% substancji stałej jednorodny roztwór elastomeru o lepkości 234 puazy.

Wartość η 1%-owego wagowo roztworu substancji elastomeru w sześciometyloamidzie kwasu fosforowego wynosi 0,97 przy temperaturze 20°C. Właściwości substancji elastomeru (oznaczone na błonach o grubości około 0,15—0,20 mm otrzymanych przez naniesienie roztworu elastomeru na płytki szklane i odparowanie rozpuszczalnika przy temperaturze 100°C) podano w tabeli I.

Przykład II. Wytwarzanie kationowego poliuretanu b) 8000 części poliesteru, otrzymanego z kwasu ftalowego, adypinowego i glikolu etylenowego (stosunek molowy 1:1:2,2) o liczbie hydroksylowej 64 i zawartości wody poniżej 0,3% poddano reakcji z 2160 częściami dwuizocyjanianu toluilenu (mieszanina izomerów 65:35) w ciągu 90 minut przy temperaturze 100°C.

Do otrzymanego lepkiego preadduktu dodano kolejno 3950 części acetonu (zawartość wody 0,24%), 800 części N-metylodwuetanoloaminy i ponownie 3500 części acetonu i mieszano przy temperaturze 50°C do osiągnięcia lepkości 20 puazów. Do tego dodano roztwór 244 części 1,3-dwumetylo-4,6-bis-chlorometylo-benzenu w 790 częściach acetonu i następnie 3500 części acetonu. Po osiągnięciu lepkości wynoszącej 40 puazów domieszano kolejno 8 części dwubutyloaminy w 126 częściach acetonu, 277 części 85%-owego kwasu fosforowego i 106 części fosforanu trójetylu w 1000 częściach wody oraz 14000 części wody. Po oddestylowaniu acetonu otrzymano 52%-owy, przezroczysty, lepki koloidalny roztwór poliuretanu.

Przykład III. Przykłady sposobu według wynalazku 586 części wagowe 26,6%-owego roztworu w dwumetyloformamidzie poliuretanomocznika otrzymanego według przykładu I zmieszano dobrze

z 223 częściami wagowymi roztworu składającego z 89,2 części wagowych 50%-owej wodnej zawiesiny poliuretanu otrzymanego według przykałdu II i 133,8 części wagowych dwumetyloformamidu. Mieszaninę doprowadzono do stężenia 20% przez dodanie 191 części wagowych dwumetyloformamidu (1000 części wagowych mieszaniny, stosunek wagowy obu poliuretanów 78:22). Z tego roztworu uformowano błony o grubości 1,3 mm na 8 płytkach szklanych i natychmiast bez żelowania wprowadzono do mieszanin woda-dwumetyloformamid o różnych stosunkach ilościowych (1 kąpiel), po czym po 10 minutach wprowadzono do wody (2 kąpiel) pozostawiono tam w ciągu 20 minut, po czym pięciokrotnie nasycono wodą i pięciokrotnie wyżęto i wysuszono przy temperaturze 65°C. Otrzymane błony wykazują następującą przepuszczalność pary wodnej.

1 kąpiel % dwumetyloformamidu	przepuszczalność pary wodnej (TUP 15) mg/cm ² · h
0	0,6
20	3,0
30	2,2
40	3,3
50	4,2
60	5,3
70	3,4
80	12,3

1 kąpiel % dwumetyloformamidu	2 kąpiel % dwumetyloformamidu	przepuszczalność pary wodnej (TUP 15) mg/cm ² · h
20	10	3,9
30	10	2,3
40	10	4,4
50	10	2,6
60	10	8,4
70	10	7,8
80	10	21,0

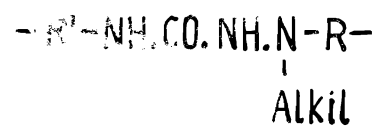
Powyższą próbę powtórzono na 7 płytkach szklanych, stosując jako 2 kąpiel po 10 minutach 10%-owy roztwór dwumetyloformamidu w wodzie (10 minut) i jako 3 kąpiel wodę (20 minut).

Zastrzeżenia patentowe

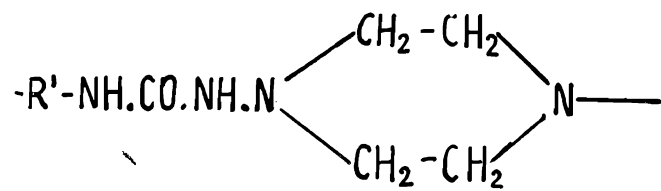
1. Sposób wytwarzania mikroporowatych laminałów i folii przepuszczających parę wodną przez koagulację roztworów poliuretanów za pomocą pary wodnej i wody po ich uformowaniu, **znamienny** tym, że mieszaniny składające się z 70—90% wagowych jednego lub kilku poliuretanomoczników, wolnych od grup NCO, **wytworzonych** w reakcji wielkocząsteczkowych, **głównie liniowych** nie mieszających się z wodą związków polihydroksylowych z końcowymi grupami OH i o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i ewentualnie innych małowielkocząsteczkowych dioli, z dwuizocyjanianami do preadduktu zawierającego grupy NCO, następnie przedłużanie łańcucha za pomocą wody i/lub dwufunkcyjnego związku zawierającego reaktywne atomy wodoru przy atomach azotu, w wysokopolarnych rozpuszczalnikach o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, oraz 10—30% wagowych w przeliczeniu na substancję suchą jednego lub kilku wielkocząsteczkowych, **głównie liniowych**, kationowych poliuretanów wolnych od grup NCO, zawierających 8—30% grup uretanowych i ewentualnie mocznikowych i 0,5—2% wagowych czwartorzędowych amoniowych atomów azotu, przy czym kationowa żywica poliuretanowa jest w postaci wodnej zawiesiny lub roztworu koloidalnego o takim stężeniu, przy którym wprowadzeniu do gotowej mieszaniny zawartość wody w mieszaninie obydwu żywic wynosi poniżej 7% wagowych, rozpuszcza się w 200—2000 częściach wagowych rozpuszczalnego w wodzie wysokopolarnego rozpuszczalnika poliuretanomoczników o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, przy czym lepkość tak otrzymanego roztworu mierzona w temperaturze 20°C w aparacie Forda z dyszą wypływową 6 mm, wynosi 1—30 minut, po czym roztwór po ukształtowaniu i ewentualnie żelowaniu w wilgotnym powietrzu, wymywa się mieszaniną składającą się z rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika i ewentualnie przed żelowaniem dodaje do roztworu 2,5% wagowych obliczonych jako substancja sucha w stosunku suchych kationowych poliuretanów, syntetycznych garbników anionowych **głównie** z ewentualnie podstawionych kwasów arylosulfonowych, arylokarboksylowych fenoli i formaldehydu, ewentualnie ze związków reagujących z kwasem siarkawym lub jego solami lub innych reagujących z formaldehydem, lub skoagulowane błony otrzymane z poliuretanomoczników i kationowych poliuretanów traktuje się wodnym roztworem tych garbników syntetycznych.

2. Sposób według zastrzeż. 1 **znamienny** tym, że nierozpuszczalnik stanowi woda.

3. Sposób według zastrzeż. 1 **znamienny** tym, że roztwór po uformowaniu i ewentualnie żelowaniu przemywa się kolejno kilkoma mieszaninami nierozpuszczalnik/rozpuszczalnik o zmniejszającym się stężeniu rozpuszczalnika.



WZÓR 1



WZÓR 2