



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 05.04.74 (P. 170152)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 29.02.1980

Int. Cl.² C08J 9/26
C08J 9/28
D06N 7/00

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Porvair Limited, Norfolk (Wielka Brytania)

**Sposób wytwarzania
przepuszczalnego dla pary wodnej
polimerowego materiału w arkuszach**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej polimerowego materiału w arkuszach, zwłaszcza sposób wytwarzania skóropodobnego, termoplastycznego, elastomerycznego, mikroporowatego materiału przepuszczalnego dla pary wodnej, który znajduje szczególne zastosowanie przy produkcji grubych, przykładowo o grubości 0,5—5 mm i więcej, arkuszy polimeru nie wzmocnionych preformowaną warstwą włókna, a zwłaszcza w produkcji arkuszy materiału o grubości odpowiedniej do zastosowania go jako materiał na wierzchy obuwia, np. o grubości 0,8—2,5 mm, korzystnie o grubości 0,8—1 mm w przypadku butów damskich i o grubości 1,1—2,5, korzystnie 1,5—1,8 mm w przypadku butów męskich.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 112 804 opisano sposób wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej polimeru w arkuszach, w którym 25—33% roztwór poliuretanu w dwumetyloformamidzie mieszało z drobno sproszkowanym chlorkiem sodu. Stosunek chlorku sodu do polimeru wynosił 0,5:1—6:1. W opisie tym podano, że ziarna chlorku sodu winny mieć wielkość mniejszą od 100 mikronów, lecz w przykładach stosowano sól o wielkości ziarna 7—25 mikronów. W przykładach, w których jako materiał polimerowy stosowano poliuretany, mieszaniny zawierały 3 części wagowe soli na 1 część poliuretanu, natomiast w przypadku innych polimerów zawartość soli w mieszaninie wynosiła 3, 4 lub 5 części wagowych na 1 część polimeru.

2

Mieszaninę nanoszono na podłoże ze stali nierdzewnej lub na podkładkę z papieru i zanurzano w wodzie, która nie jest rozpuszczalnikiem polimeru, w celu skoagulowania polimeru i wyługowania soli. Przepuszczalną, niewzmocnioną warstwę następnie suszono i zdejmowano z podłoża. Produkt miał stosunkowo niską wytrzymałość i w obuwnictwie był stosowany jedynie jako warstwa pokrywająca włókno impregnowane polimerem.

W belgijskim opisie patentowym nr 776 562 opisano materiał wytwarzany przez dodanie do roztworu poliuretanu soli o ziarnie wielkości 13—17 mikronów z dodatnim i ujemnym odchyleniem ± 10 mikronów i do 10% wagowych wody w przeliczeniu na rozpuszczalnik i nierozpuszczalnik. Dawało to znaczne korzyści, w postaci zwiększenia szybkości koagulacji i wysokiej przepuszczalności pary wodnej, przy wystarczającej wytrzymałości, ale w porównaniu z materiałem wytworzonym jedynie z dodatkiem soli bez dodatku wody, materiał ten nie wykazywał zwiększonej wytrzymałości na rozdzielanie.

W brytyjskim opisie patentowym nr 1 217 341 opisano sposób wytwarzania materiałów w arkuszach z mikroporowatego poliuretanu, o grubości odpowiedniej do zastosowania jako materiał na wierzchy obuwia, zamiast materiału włóknistego impregnowanego polimerem. Na przykład w jednym z przykładów opisano materiał o grubości 1,2 mm. Mate-

riały te wytwarzano przy użyciu roztworu termoplastycznego poliuretanu zawierającego mniej niż 2,5 i co najmniej 0,75 części soli na 1 część poliuretanu. Stosowany 10% dwumetyloformamidowy roztwór poliuretanu wykazywał w temperaturze 25°C lepkość rzędu 15–30 cP.

Zadowalające wyniki uzyskiwano, gdy większość wprowadzonych do roztworu ziaren miała wielkość 4–20 mikronów, korzystnie gdy przeciętna wielkość średnicy ziarna wynosiła $13 \pm 4,5$ mikronów (odchylenie standardowe), według pomiaru sedymentometrycznego.

Przed naniesieniem mieszaninę przemieliło się pomiar przez wcieranie pasty w wyżłobienia o malejącej szerokości (miernik Hegmana) wykazał brak ziaren o średnicy większej niż 14 mikronów. Mieszaninę zawierającą żywicę w ilości 25–37,5% w przeliczeniu na sumę żywicy i polimeru, nanoszono na porowaty podkład i zanurzano w wodzie, co powodowało koagulację poliuretanu i wylugowanie soli. Warstwę polimeru następnie suszono i zdejmowano z podkładu.

Według powyższego opisu patentowego, ilość wypełniacza wynosiła 0,75–2,5 części na 1 część poliuretanu, lecz w przykładach stosunek ten wynosił nie więcej niż 2:1. Przy wyższej wartości stosunku wypełniacza do polimeru, przepuszczalność spełniała ogólne wymagania, natomiast czynnikiem krytycznym stawała się wytrzymałość materiału i dlatego ze wzrostem udziału wypełniacza należało zwiększyć również stosunek materiału czynnego do rozpuszczalnika. W opisie tym stwierdzono jednak, że ze wzrostem wielkości stosunku materiału czynnego do rozpuszczalnika wzrastała lepkość mieszaniny, co utrudniało jej rozprowadzanie. Tak więc, stosunek wypełniacza do polimeru winien był wynosić 1,5:1–2:1, a korzystny stosunek polimeru do rozpuszczalnika 30:70–35:65. W korzystnym przykładzie I stosunek wypełniacza do polimeru wynosił 1,78:1, a stosunek polimeru do rozpuszczalnika 30:70.

Otrzymano materiał był pod wieloma względami zadowalający, lecz korzystne byłoby zwiększenie jego odporności na rozdzielanie.

Obecnie, w trakcie przeprowadzonych badań zaobserwowano, że zwiększenie wartości stosunku wypełniacza do polimeru zmniejsza wytrzymałość na rozdzielanie, natomiast zwiększanie wartości stosunku polimeru do rozpuszczalnika zwiększa ją. Przy niezmienniej gęstości, obie te tendencje mniej więcej równoważą się. Zwiększenie zawartości polimeru podnosi natomiast koszty produkcji.

W przypadku polimeryzujących w roztworze poliuretanów o wyższym ciężarze cząsteczkowym, korzystniejszych do stosowania, zwiększając stężenie żywicy do wartości dającej dostateczny wzrost odporności na rozdzielanie, napotymano na trudności formowania warstwy spowodowane wzrostem lepkości układu.

Jednakże, jak stwierdzono, problem lepkości można rozwiązać zwiększając zarówno wartość stosunku soli do polimeru, jak i, w pewnych granicach, wielkości ziaren jej, bez konieczności zwiększenia stężenia polimeru. Otrzymuje się w ten sposób materiał o znacznie zwiększonej odporności na roz-

dzieranie, który po wykończeniu zachowuje wystarczającą przepuszczalność dla pary wodnej.

Ponadto stwierdzono, że zwiększenie wielkości ziaren i udziału soli w mieszaninie pozwala utrzymać gęstość na pożądanym poziomie, w granicach 0,4–0,55 g/cm³, podczas gdy stały polimer ma gęstość około 1,2 g/cm³ i pozwala się w ten sposób efektywniej wykorzystać polimer, tj. bez zwiększenia kosztów surowcowych.

Stwierdzono, że zwiększenie ziarna soli do wielkości 30–95 mikronów powoduje zwiększenie wytrzymałości na rozdzielanie. Ponadto, przy ziarnie o wielkości ponad 44, a zwłaszcza ponad 50 mikronów, następuje polepszenie i stabilizacja fizycznych właściwości materiału, które to właściwości wykazują duże wahania przy soli o mniejszym ziarnie. Tak więc łatwiejsza jest regulacja procesu i większa jego odtwarzalność. Przy ziarnie wielkości powyżej 95 mikronów właściwości fizyczne materiału pogarszają się, struktura staje się niejednorodna, a powierzchnia traci gładkość.

Przy większym ziarnie soli, mieszaninę soli, polimeru i rozpuszczalnika trudno jest sączyć, dla usunięcia częściowo zestalonego polimeru obecnego w paście po wzmieszaniu w nią soli, jak również innych cząstek o zbyt dużych wymiarach. Natomiast z mieszaniny nie przesączonej otrzymuje się produkt o pogorszonej gładkości powierzchni.

Sposób według wynalazku wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej termoplastycznego, elastomerycznego materiału w arkuszach, przez koagulację warstwy mieszaniny zawierającej elastomeryczny poliuretan, np. o lepkości istotnej, mierzonej w rozcieńczonym roztworze w dwumetyloformamidzie, wynoszącej co najmniej 0,8, a korzystnie powyżej 0,95, np. 1,0–2,0, rozpuszczony w organicznym rozpuszczalniku, np. w polarnym organicznym rozpuszczalniku, korzystnie w stężeniu co najmniej 20% wagowych, np. 25–40% oraz ziarnisty, rozpuszczalny wypełniacz, np. rozpuszczalny w wodzie nieorganiczny sól, która w zasadzie jest nierozpuszczalna w rozpuszczalniku organicznym i ewentualnie naniesienie na jedną z powierzchni warstwy o innej strukturze polega na tym, że stosuje się wypełniacz, który zawiera mniej niż 1% wagowy ziaren o wielkości poniżej 1 mikrona, mniej niż 1% wagowy ziaren o wielkości powyżej 200, korzystnie powyżej 150 mikronów i co najmniej 50% wagowych ziaren o wielkości między 30, korzystnie 44 lub 50, a 80, 90 lub 95 mikronów, oraz że stosunek nośnika do polimeru jest odniesiony do przeciętnej wielkości ziarna, mierzonej licznikiem Coultera, w taki sposób, że na wykresie wiążącym obie te wartości mieszczą się w obszarze ACFHA, korzystnie w obszarze BCFGB, a zwłaszcza IDEJI na fig. 32 załączonych rysunków.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się poliuretany takie, których elastyczność w temperaturze pokojowej jest pośrednia między elastycznością czystej gumy a elastycznością czystych materiałów termoplastycznych.

Elastomeryczny poliuretan można stosować bez domieszek lub z domieszką do 40%, korzystnie powyżej 20%, polichlorku winylu lub innych polimerów

i kopolimerów, takich jak kauczuk nitrylowy, to jest kopolimer butadienu z akrylonitrylem.

W artykule Schollenbergera, Scotta i Moora w „Rubber Chemistry and Technology” tom XXXV, Nr 3, 1962, str. 742—752 podano na str. 743 i na figurze 3 tzw. czasy półtrwania uretanów poliestrowych, otrzymanych z kwasu adypinowego, butanodiolu-1,4 i metano-p,p'-dwuizocyjanianu, sposobami opisanymi w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 871 218, pod nazwą handlową Estane 5740.

Poliuretany można wytwarzać więc na licznych prepolimerach, które mogą reagować z licznymi polialkoholami, poliaminami poliizocyjanianami. Jak wiadomo, właściwości otrzymywanych w wyniku reakcji poliuretanów można w znacznej mierze modyfikować doбором reagentów, sekwencją reakcji i jej warunkami.

Korzystnymi polimerami są elastomeryczne poliuretany bazujące na liniowych, zakończonych grupą wodorotlenową poliestrach, aczkolwiek można również stosować polietera lub mieszaniny polieterów z poliestrami oraz dwuizocyjaniany z małym dodatkiem dwufunkcyjnego, niskocząsteczkowego reagenta. Ostatni z wyżej wymienionych składników można dodawać bądź to na początku jednostopniowej polimeryzacji, łącznie z innymi reagentami, bądź też w późniejszym stadium, gdy jego działanie polega na wydłużaniu łańcucha.

Szczególnie korzystnym materiałem na wierzchy obuwia jest poliuretan o właściwościach termoplastycznych. Szczególnie korzystnymi są poliuretany bazujące na poliestrach wytwarzane przez reakcję z diolami i dwuizocyjanianami. Jak wiadomo z wyżej wymienionego opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 2 871 218, można stosować liczne poliestry, diole i dwuizocyjaniany, lecz szczególnie odpowiedni jest poliuretan otrzymany w wyniku reakcji poliestru wytwórczonego przez reakcję glikolu etylenowego i kwasu adypinowego z glikolem butylenowym-1,4 i z 4,4'-dwiizocyjanianem dwufenylometanu.

Wartość stosunku poliestru do diolu może wahać się w szerokich granicach, lecz suma moli poliestru i diolu winna być mniej więcej równa liczbie moli dwuizocyjanianu, tak, by otrzymany polimer zasadniczo nie miał nieprzereagowanych grup wodorotlenowych lub izocyjanianowych.

Polimery tego typu, wykazujące podwyższoną twardość w skali Shore'a, można otrzymać stosując niewielki nadmiar dwuizocyjanianu i kopolier otrzymany w wyniku częściowego zastąpienia glikolu etylenowego 1,4-butylenoglikolem.

Szczególnie użyteczne są również poliuretany wytworzone z użyciem poliestru otrzymanego z kaprolaktonów. Takie poliuretany zostały opisane w brytyjskim opisie patentowym nr 859 640.

Polimery można otrzymać w drodze polimeryzacji w masie z następnym ropuszczeniem ich w odpowiednim rozpuszczalniku, lub też bezpośrednio przez polimeryzację monomerów w roztworze.

Polimer może zawierać konwencjonalne stabilizatory, wypełniacze, dodatki ułatwiające przebieg procesu, pigment, barwniki i substancje powierzchniowo czynne, np. hydrofobujące lub zwilżające, w ilości do 15% wagowych.

Szczególnie korzystnym poliuretanem jest produkt otrzymany przez polimeryzację w roztworze, sposobem opisanym w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3 709 864 i w belgijskim opisie patentowym nr 742 471. Takie poliuretany wykazują lepkość istotną 0,9—1,4.

Lepkość istotną oznacza się w bardzo rozcieńczonym roztworze w czystym dwumetyloformamidzie do analizy, starannie wysuszonym w atmosferze azotu nad sitem molekularnym Linde 5A. Pomiar wykonuje się w temperaturze 25°C dla czterech różniących się o mniej więcej jednakową wartość stężeń. Lepkość istotną i wzajemne oddziaływanie między polimerem a rozpuszczalnikiem oblicza się z równania Hugginsa:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] + K^1 [\eta]^2 c$$

gdzie η_{sp} oznacza lepkość właściwą, C stężenie w g/100 ml, a $[\eta]$ lepkość istotną.

Poliuretany stosowane do wytwarzania materiałów na wierzchy obuwia winny wykazywać temperaturę topnienia co najmniej 100°C, korzystnie powyżej 150°C, np. 170—200°C, mierzone za pomocą różnicowej analizy termicznej lub różnicowej kalorymetrii oscyloskopowej. Uformowane w gładką, pozbawioną pęcherzy warstwę grubości 0,2—0,4 przez staranne rozlanie odgazowanego roztworu w dwumetyloformamidzie i odparowanie rozpuszczalnika w suchej atmosferze, wykazują następujące właściwości: wytrzymałość na rozciąganie co najmniej 350, np. 420—600, wydłużenie przy zerwaniu co najmniej 300%, korzystnie co najmniej 400%, np. około 500% lub 700%, 100% moduł siecznej, tj. naprężenie dzielone przez odkształcenie przy 100% wydłużeniu co najmniej 28 kg/cm², korzystnie co najmniej 84, np. 110—134. Powyższe właściwości mechaniczne oznacza się według normy ASTM D882-67.

Korzystny poliuretan, badany w postaci cienkiej warstwy, otrzymanej w wyżej opisany sposób, całkowicie odzyskuje pierwotny kształt po 5% wydłużeniu w temperaturze pokojowej (23°C), lecz zachowuje odkształcenie trwale mierzone np. według norm ASTM D412-66 po 100% wydłużeniu. Odkształcenie to zwykle wynosi 5—20%, np. 15%. Odkształcenie trwale mierzy się zwykle w godzinę po odjęciu siły odkształcającej. Przykładowo, materiał wykazujący natychmiast po zwolnieniu zacisków po wydłużeniu o 100% w ciągu 10 minut odkształcenie wskutek rozciągnięcia równe 24—26%, po upływie 1 godziny wykazuje odkształcenie wskutek rozciągnięcia równe 14%. W pomiarach próbkę arkusza materiału o szerokości 1 cm i długości 5 cm rozciąga się do 100% wydłużenia z szybkością 254%/na minutę. Korzystny materiał na warstwę podkładową winien mieć twardość w skali Shore'a co najmniej 75 A lub korzystnie 90 do 60 D, według ASTM D 1706-67.

W sposobie według wynalazku stosować można wiele różnych polarnych rozpuszczalników organicznych. Dobór rozpuszczalnika uzależniony jest od ciekłego składnika mieszanki polimerowej, nie rozpuszczającego polimeru oraz od usuwalnego wypełniacza. Rozpuszczalnik nie powinien reagować z in-

nymi składnikami układu, aczkolwiek może tworzyć kompleksy ze składnikiem ciekłym, nie rozpuszczającym polimeru, np. wodziany, jeżeli ciekłym składnikiem jest woda, a jako rozpuszczalnik stosowano dwumetyloformamid. Ciecz nie stanowiąca rozpuszczalnika polimeru musi mieszać się z rozpuszczalnikiem, korzystnie w każdym stosunku i musi dać się ekstrahować ze skoagulowanego polimeru.

Najkorzystniejszym rozpuszczalnikiem jest dwumetyloformamid, ale w miejsce dwumetyloformamidu można stosować jako rozpuszczalnik amidy, estry, ketony, związki sulfonowe i fenole. Korzystnymi rozpuszczalnikami, alternatywnymi w stosunku do dwumetyloformamidu są: dwumetylosulfon, N-metylopirolidon i dwumetyloacetamid oraz ich mieszaniny z tańszymi rozpuszczalnikami, takimi jak toluen czy ksylen, które choć nie rozpuszczają poliuretanu, nie wytrącają go z roztworu w dwumetyloformamidzie.

Dobór cieczy nie będącej rozpuszczalnikiem polimeru zależy od składu mieszanki polimerowej, rodzaju rozpuszczalnika i usuwalnego wypełniacza. Winna być ona chemicznie obojętna wobec polimeru i usuwalnego wypełniacza, choć może stanowić rozpuszczalnik wypełniacza i tworzyć kompleksy z rozpuszczalnikiem. Winna ona mieszać się z rozpuszczalnikiem, a nie rozpuszczać polimeru, tzn. dodana w nadmiarze do roztworu polimeru winna powodować jego koagulację.

Odpowiednią obojętną cieczą nie rozpuszczającą polimeru jest metanol, etanol, woda, węglowodory, takie jak benzen, toluen, chlorowane węglowodory, takie jak czterochloroetylen i chloroform, polialkohole, takie jak glikol etylenowy, gliceryna i 1,1,1-trójmetylopropan i estry glikoli, takie jak ester monoetylowy glikolu etylenowego oraz mieszaniny tych cieczy, mieszejące się z rozpuszczalnikiem. Korzystną cieczą nie rozpuszczającą polimeru jest woda, ponieważ nie ma problemu jej odzysku, jest ona znacznie tańsza niż jakakolwiek inna ciecz i jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem korzystnych usuwalnych wypełniaczy, mianowicie nieorganicznych soli, takich jak chlorek sodu. Może być ona również stosowana jako czynnik koagulujący.

Jako usuwalny wypełniacz stosuje się rozpuszczalne w wodzie ciała stałe, które zostaje rozpuszczone przez nierozpuszczalnik zdolny do jednorodnego mieszania się z polimerem. Usuwalnym wypełniaczem może być np. węgiel lub kwaśny węgiel, który rozkłada się pod wpływem czynnika koagulującego, takiego jak rozcieńczony wodny roztwór kwasu, lub rozkłada termicznie, jak np. węgiel lub kwaśny węgiel amonu. Związek ten winien być chemicznie obojętny na etapie koagulacji, aby w koagulowanej mikroporowatej strukturze nie tworzyły się pęcherze, co komplikowałoby proces.

Korzystnymi usuwalnymi wypełniaczami są rozpuszczalne w wodzie nieorganiczne sole, np. sole metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych i sole amonowe, np. chlorki, siarczany lub azotany, zwłaszcza chlorki i siarczany sodowe i potasowe oraz siarczany amonu, a zwłaszcza chlorek sodowy, z uwagi na taniść, stosunkowo dobrą rozpuszczalność i dostępność.

Korzystny sposób otrzymywania mieszanki polimerowej polega na polimeryzacji w roztworze związków o niskim ciężarze cząsteczkowym, w celu otrzymania roztworu polimeru o pożądanym stężeniu i następnym wprowadzeniu do roztworu wypełniacza, korzystnie rozpuszczalnego w wodzie i na wymieszaniu całości.

Korzystnie stosuje się wypełniacz, który w widmie wielkości ziarna wykazuje jedno maksimum, a średnia wielkość jego ziarna, mierzona licznikiem Coultera, wynosi 30–95, np. 44–90 lub 50–60 mikronów, z dodatnim lub ujemnym odchyleniem nie więcej niż 85%, korzystnie nie więcej niż 80%, 60% lub 40%, a zwłaszcza poniżej 30% wartości przeciętnej, przy czym suma wartości odchylenia dodatniego i ujemnego wynosi poniżej 140%, korzystnie nie więcej niż 100% lub 75%.

Dla danej przeciętnej wielkości ziarna wypełniacza, wartość odchylenia ujemnego jest wielkością, poniżej której mieści się 16% wagowych całości masy, a wartość odchylenia dodatniego jest wielkością powyżej której mieści się 16% wagowych całości masy. Dodatnie i ujemne odchylenia od przeciętnej nie muszą być sobie równe. Przeciętna wielkość ziarna jest wielkością, po obu stronach której przypada ponad 50% masy całości.

Pomiar wielkości ziarna za pomocą licznika Coultera jest sposobem dobrze znanym, szeroko stosowanym i opisanym w literaturze np. w podręczniku T. Allena i K. Marschalla „The Coulter Principle of Particle Size Measurement”. Sposób ten przedstawia się w skrócie następująco: bardzo rozcieńczoną zawiesinę chlorku sodu w nasycionym 4% roztworze rodanku amonu w izopropanolu, uprzednio wysyconym chlorkiem sodu, poddaje się działaniu ultradźwięków, w celu zapobieżenia aglomeracji ziaren. Zawiesinę umieszcza się następnie w komorze pomiarowej aparatu opisanego w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 2 656 508.

W komorze umieszcza się elektrodę zawierającą drugą elektrodę rurę z bardzo małym otworem, dostosowanym do wielkości ziarna, zanurza się w zawiesinie, którą to zawiesinę następnie przetacza się przez rurę. Dla soli o przeciętnej wielkości ziarna 9–126 mikronów odpowiednia jest rura z otworem o średnicy 280 mikronów. Przejście ziarna przez otwór wywołuje impuls napięcia wprost proporcjonalny do objętości ziarna.

Obwód elektroniczny aparatu można tak zaprojektować, by były liczone jedynie impulsy wywołane przez ziarna o objętości mieszczącej się w określonych granicach, a liczba impulsów w danym odstępie czasu była mierzona z podziałem na szereg zakresów. Przeliczanie wyników daje wagowy rozkład wielkości ziarna.

Stężenie ziaren w próbce dobiera się tak, by utrzymać je poniżej tzw. poziomu równoczesności, tzn. by małe było prawdopodobieństwo przechodzenia przez otwór dwóch ziaren i liczenie ich jako jednego. W przypadku ziarna o przeciętnej wielkości 10 mikronów stosuje się zawiesinę o stężeniu 0,05–0,1% wagowych, dla ziarna o wielkości około 50 mikronów 0,1–0,3% wagowych, a dla ziarna o wielkości około 90 mikronów 0,3–0,5% wagowych.

Podane przeciętne wielkości ziarna mierzono przemysłowym licznikiem Coultera model ZB z przetwornikiem objętości M2, stosując rurę z otworem 280 mikronów.

Mieszaninę roztworu polimeru z wypełniaczem koaguluje się przez zetknięcie z nie rozpuszczającą polimery cieczą, korzystnie na porowatej taśmie, np. z wodą w temperaturze 20—60°C lub z mieszaniną wody z rozpuszczalnikiem, np. o zawartości 5—30% rozpuszczalnika nie rozpuszczającą polimeru. Ciecz w której zanurza się mieszaninę polimerową może zawierać rozpuszczoną w niej substancję wypełniacza, np. przy pracy ciągłej dopuszcza się 5—10 lub 15% zawartości wypełniacza. Czyste nierozpuszczalniki są również efektywne.

Skoagulowaną warstwę polimeru zdejmuje się z taśmy, korzystnie na mokro, zanurza w cieczy nie rozpuszczającej polimeru i w temperaturze np. 60°C wylugowuje rozpuszczalny wypełniacz, np. do zawartości poniżej 2000 mg na m² materiału. Wyługowany materiał w arkuszach suszy się i poddaje zabiegom wykończającym.

Na jedną ze stron otrzymanego arkusza mikroporowatego materiału można na przykład nanieść jedną lub większą ilość warstw o innej strukturze, jako warstwę podkładową lub warstwę wierzchnią, lub stopić na walcach warstwę wierzchnią np. sposobem według brytyjskiego opisu patentowego nr 1 187 040 ewentualnie jedną lub większą ilość warstw wierzchnich można nałożyć na wierzchnią mieszaninę polimerową i koagulować równocześnie z nią, np. sposobem według brytyjskiego opisu patentowego nr 220 218 lub opisu patentowego belgijskiego nr 751 421.

Mieszaniny na pokrycia wierzchnie można tak komponować, by otrzymać z nich mikro- lub makroporowate materiały nadające się do przerobienia na zamsz, np. w sposób opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 002 225. Tak więc mieszanina polimerowa, koagulująca w materiał porowaty lub mikroporowaty, może być nakładana na warstwę poliuretanu i obie warstwy mogą być koagulowane równocześnie.

Warstwę wierzchnią o mikroporowatej strukturze i gładkiej powierzchni można otrzymać z mieszaniny polimeru, rozpuszczalnika i wypełniacza zawierającej 20—40% wagowych polimeru, o stosunku wypełniacza do polimeru 2,2:1 lub 2,5:1—6,1:1, stosując wypełniacz o ziarnie mniejszym od ziarna wypełniacza warstwy spodniej. Korzystna wielkość ziarna wypełniacza warstwy wierzchniej wynosi 9—15 mikronów.

Korzystna gęstość produktu, to jest podłoża, w przypadku materiału wielowarstwowego wynosi 0,4—0,55 g/cm³, aczkolwiek w pewnych zastosowaniach może ona wynosić do 0,6 lub 0,7.

Jest pożądane, by gęstość warstwy wierzchniej była mniejsza od gęstości podłoża.

Korzystny jest taki dobór wielkości ziarna wypełniacza i stosunku wypełniacza do polimeru, by gęstość pozostawała w granicach 0,4—0,5 lub 0,55. Tak więc w przypadku stosowania ziarn mieszczących się w pobliżu dolnej granicy zakresu dopuszczalnych wielkości korzystny jest dobór stosunku wypełniacza do polimeru mieszczącego się w pobliżu

dolnej granicy zakresu dopuszczalnego, a w przypadku stosowania ziarna mieszczącego się w pobliżu górnej granicy zakresu, korzystny jest dobór stosunku wypełniacza do polimeru mieszczącego się w pobliżu górnej granicy zakresu dopuszczalnego.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się termoplastyczny, elastomeryczny, poliuretanowy materiał w arkuszach o zwiększonej wytrzymałości na rozdzielanie, który charakteryzuje się porowatą warstwą o grubości co najmniej 0,5 mm, która to warstwa w przekroju posiada liczbę pęcherzy typu A (określonych poniżej) co najmniej 15 i liczbę wypełnionych obszarów typu 1 (określonych poniżej) co najmniej 1. W warstwie nie ma wydłużonych porów, przekraczających jej grubość, a wydłużenie materiału przy zerwaniu wynosi co najmniej 200%. Jedną z powierzchni tej warstwy może być ewentualnie pokryta warstwą porowatą o innej strukturze.

Korzystnie materiał posiada pęcherze typu A w ilości co najmniej 15 i obszary wypełnione typu 1 i w ilości 2 lub 3.

W korzystnej wersji wynalazku materiał ma liczbę pęcherzy typu A co najmniej 15, np. 15, 17 lub 20 do 30 i liczbę obszarów wypełnionych typu 3 (określonych poniżej) co najmniej 3, np. 4, 5 lub 6 do 10 lub 15. Ponadto materiał posiada pęcherze typu F (określonych poniżej) w ilości co najmniej 3, np. 4, 5 lub 6 do 10 lub 15.

Pożądane jest, by materiał charakteryzował się porowatością 50—65% i by co najmniej 45% tej porowatości stanowiły pory i pęcherze kontaktujące z tymi porami i by pory te miały średnicę 6,4—17,5 mikronów, oznaczoną penetrometrycznie z zastosowaniem intruzji rtęci.

Strukturę produktu przedstawiono na mikroftogramach. Rozróżnia się 6 klas pęcherzy i 3 klasy obszarów wypełnionych.

Pęcherz typu A ma maksymalny wymiar w płaszczyźnie przekroju powyżej 25 mikronów.

Pęcherz typu B ma maksymalny wymiar w płaszczyźnie przekroju powyżej 75 mikronów.

Pęcherz typu C ma przekrój o powierzchni co najmniej 25 × 25 mikronów.

Pęcherz typu D ma przekrój o powierzchni co najmniej 50 × 50 mikronów.

Pęcherz typu E ma przekrój o powierzchni pośredniej między wartościami 25 × 25 mikronów a 50 × 50 mikronów.

Pęcherz typu F ma maksymalny wymiar w płaszczyźnie przekroju powyżej 50 mikronów.

Liczba pęcherzy, np. typu A oznacza liczbę pęcherzy odpowiadających definicji pęcherzy danego typu, mieszczących się na powierzchni przekroju o wymiarach 300 × 300 mikronów oraz pęcherzy mieszczących się tylko częściowo w tym przekroju, jeżeli ich części mieszczące się w tym przekroju odpowiadają definicji pęcherza danego typu.

Obszary wypełnione definiuje się następująco:

Typ 1 ma obszary wypełnione o wymiarach co najmniej 25 × 25 mikronów, pozbawione w płaszczyźnie przekroju pęcherzy o maksymalnym wymiarze powyżej 15 mikronów.

Typ 2 ma obszary wypełnione o wymiarach co najmniej 50 × 50 mikronów, pozbawione w płaszczyźnie przekroju pęcherzy o maksymalnym wymiarze powyżej 50 mikronów.

czyźnie przekroju pęcherzy o maksymalnym wymiarze powyżej 15 mikronów.

Typ 3 ma obszary wypełnione o wymiarach co najmniej 25×25 mikronów, pozbawione w płaszczyźnie przekroju pęcherzy o maksymalnym wymiarze powyżej 5 mikronów.

Liczba obszarów wypełnionych, np. typu 1, jest liczbą obszarów wypełnionych odpowiadających definicji obszarów wypełnionych danego typu, mieszczących się na powierzchni przekroju o wymiarach 300×300 mikronów oraz obszarów wypełnionych mieszczących się tylko częściowo w przekroju, jeżeli ich części mieszczące się w tym przekroju odpowiadają definicji obszaru wypełnionego danego typu.

W opisie zamieszczone są odnośniki do rysunków, na których figura 1A przedstawia przekrój poprzeczny produktu z przykładu I w 35-krotnym powiększeniu, tak więc 3,5 mm na rysunku odpowiada 100 mikronom w rzeczywistości. Figura 1B przedstawia 165-krotne powiększenie tego przekroju. Figury 2A i 2B do 22A i 22B są takimi samymi powiększeniami przekrojów produktów z przykładów II—XXII. Figury 23—21 przedstawiają histrogramy próbek soli SS1 do SS9, scharakteryzowanych w tablicy 7, a figura 32 przedstawia diagram zależności między przeciętną wielkością ziarna wypełniacza a stosunkiem wypełniacza do polimeru, z którego to diagramu odczytuje się korzystne wartości, przyjmowane w sposobie według wynalazku.

Fotomikrogramy przedstawione figurami 1A—22B zostały sporządzone za pomocą mikroskopu elektronowego Cambridge Instruments Limited Stereoscan Mark 2. Fotografowane przekroje sporządzono przecinając poprzecznie próbkę arkusza materiału. Przy sporządzaniu przekrojów należy postępować ostrożnie, tak, by otrzymać równą i gładką powierzchnię bez zadziorów, odkształcenia ciśnieniowego lub zamazania struktury. Do sporządzania każdej próbki należy użyć nowej żyłki. Przekrój pokrywa się cienką metaliczną warstwą odbijającą, np. złotą lub palladową, w sposób przyjęty dla przygotowywania prób do fotomikrografii elektronowej.

Na przekrój skierowuje się pod kątem 45° strumień elektronów, który odbija się od powierzchni pod takim samym kątem, dając fotografowany obraz optyczny. Głębia ogniskowania jest znacznie większa niż w fotografii optycznej, dzięki czemu uwidoczniają się pęcherze. Struktura produktu otrzymanego sposobem według wynalazku jest różna od struktury produktu przedstawionej na mikrofotogramach, załączonych do belgijskiego opisu patentowego nr 776 562, gdzie pęcherze o średnicy 10—40 mikronów, przedzielone są obszarami wypełnionymi, o typowej średnicy 5—30 mikronów, w których znajdują się bardzo małe pory, o średnicy poniżej 3 mikronów.

Jak widać liczby pęcherzy i obszarów wypełnionych materiału według belgijskiego patentu nr 776 562 i materiału otrzymanego sposobem według wynalazku są różne. Ponadto, materiał według belgijskiego patentu nie wykazuje zwiększonej wytrzymałości na rozdzielanie (z poprawką na gęstość lub

bez niej), charakteryzującej produkt otrzymany według wynalazku.

Poniżej przedstawiono przykłady wykonania wynalazku.

Jeżeli nie zaznaczono inaczej, części oznaczają części wagowe.

Przykłady I—XII. Polimer poliuretanowy sporządzono w roztworze dwumetyloformamidowym z poliestru, w wyniku reakcji z diolem i dwuizocyjanianem, w obojętnej atmosferze.

880 części czystego N,N-dwumetyloformamidu umieszczono w reaktorze o pojemności 1500 części, przepłukanym suchym azotem. W dwumetyloformamidzie rozpuszczono 0,020 części dwualurymianu dwubutylocyny. Następnie dodano i rozpuszczono w mieszaninie 205,0 części poliestru Desmophen 2001 (zakończony grupą wodorotlenową poliestru o ciężarze cząsteczkowym 2000, o liczbie kwasowej poniżej 2 i liczbie wodorotlenowej około 55 mg KOH/g, otrzymany z około 1 mola butanodiolu-1,4-1,12 mola glikolu etylenowego i 2 moli kwasu adypinowego) i 48 części butanodiolu-1,4. Temperaturę mieszaniny doprowadzono do 25°C .

Z kolei powoli dodano 171,6 części 4,6-dwufenylo-metanodwuiizocyjanianu, utrzymując temperaturę poniżej 50°C . Po zakończeniu dodawania temperaturę mieszaniny podniesiono do 60°C i mieszając utrzymywano na tym poziomie w ciągu 1,5 godziny. Miareczkowo oznaczono nadmiar nieprzereagowanego izocyjanianu i dla związania go dodano stechiometrycznej ilości butanodiolu (3,0 części).

Kontynuowano mieszanie w temperaturze 60°C , okresowo oznaczając lepkość, aż do osiągnięcia wartości około 3500 puszów (trzępień Brookfield 5 lub 6), skorygowanej do temperatury 24°C . Wówczas dla zakończenia reakcji dodano 4,1 części butanodiolu rozpuszczonego w 3,5 częściach N,N-dwumetyloformamidu. W tym etapie lepkość próbki, skorygowana do temperatury 24°C , wynosiła 3400 puazów (Brookfield RVT, trzępień nr 7, 2,5 obrotów na minutę), zawartość ciał stałych 32,7%, lepkość istotna 1,17, stała Hugginsa k' nachylenia funkcji liczby lepkości 0,56, zawartość azotu około 4,5%, a zawartość poliestru około 50%.

Chlorek sodowy (lub inny rozpuszczalny w wodzie wypełniacz) mielono w młynie trzpieniowotarczowym z klasyfikacją powietrzną dla oddzielania pyłu i zawracania ziaren o zbyt dużych wymiarach. Za pomocą licznika Coultera oznaczono wielkość ziarna chlorku sodu przed rozproszeniem w roztworze polimeru.

Otrzymane wyniki były bardzo bliskie wartościom oznaczonym w pomiarach sedymentacyjnych za pomocą sedymentometru fotoelektrycznego Evans Electro Selenium Limited, Model 41, stosowanego zgodnie z instrukcją wytwórcy, w oparciu o artykuły H. E. Rose, Engineering 31 marca i 14 kwietnia 1950 i Nature 1952, t. 169, str. 287.

Sedymentometr, którym przeprowadzono pomiar, składa się z komory, w której, poddawane pomiarowi wielkości ziarna, ciało stałe rozprasza się za pomocą ultradźwięków w cieczy i optycznie mierzy szybkość sedymentacji. Zmiana transmisji światła

w drodze dyspersji w czasie jest funkcją wielkości ziarna, a pomiary zmian pozwalają na obliczenie przeciętnej wielkości ziarna.

33% roztwór poliestrowej żywicy poliuretanowej, otrzymany w sposób opisany powyżej, mieszano i mielono z chlorkiem sodu o przeciętnej wielkości ziarna podanej w tablicy 1. Otrzymaną pastę odpowietrzano pod zmniejszonym ciśnieniem i ręcznie, za pomocą skalpela nanoszono warstwę o grubości 0,23 mm na zimne (20°C), porowate płyny poliuretanowe. Stosunek soli do polimeru wynosił 2,05—1,00. Warstwę pasty na porowatym podkładzie zanurzono na 1 godzinę w czystej wodzie wodociągo-

wej, w temperaturze 30°C, pokrytą powierzchnią ku dołowi.

Skoagulowany materiał zdejmowano z podkładu bez rozdarcia, a następnie na 5 godzin zanurzano w wodociągowej wodzie o temperaturze 70°C, co powodowało całkowite wypłukanie dwumetyloformamidu i obniżyło zawartość chlorku sodu do bardzo niskiego poziomu, np. znacznie poniżej 1000 mg/m², co wskazuje dokładny pomiar gęstości.

Produkt suszono w suszarce powietrznej w ciągu 2 godzin w temperaturze 90°C.

W tablicach 1A i 1B zestawiono właściwości fizyczne produktów i wielkości ziaren soli.

Tablica 1A

Przykład	Przeciętna wielkość ziarna soli mikrony (I)	Odchylenie % wartości przeciętnej	Grubość mm	Wytrzymałość na rozdzielanie Kg (H)	Wytrzymałość na rozdzielanie (ciężar)	Sztynność Kg	Gęstość arkusza g/cm ² (c)	25% moduł (E)	Przepuszczalność pary wodnej (G)
I	9 +3,5 -2,5	39 28	1,36	1,48	2,3	0,48	0,47	2,15	155
II	17 +8,8 -6,0	52 35	1,30	1,60	2,9	0,37	0,45	1,85	150
III	37 +31,0 -15,0	84 40	1,16	2,14	4,0	0,30	0,47	1,89	130
IV	44 +9,0 -12,0	22 27	1,21	3,32	5,7	0,38	0,48	2,29	70
V	48 +10,5 -12,5	22 26	1,20	3,16	5,5	0,36	0,48	2,33	85
VI	52 +8,0 -7,0	15 13	1,18	3,34	5,8	0,35	0,48	2,33	85
VII	55 +13,0 -17,0	24 31	1,37	3,88	5,7	0,56	0,51	2,59	60
VIII	68 +12,0 -19,0	18 28	1,17	3,78	6,5	0,37	0,50	2,45	75
IX	76 +18,0 -29,0	24 38	1,19	4,02	6,8	0,41	0,50	2,44	60
X	69 +10,0 -14,0	11 16	1,19	3,79	6,7	0,35	0,49	2,34	60
XI	109 +13,0 -15,0		1,16	3,08	5,7	0,32	0,47	2,04	65
XII	126 +13,0 -14,0		1,19	3,23	6,0	0,32	0,46	1,97	60

Tablica 1B

Przykład	Wytrzymałość na rozdzielanie/grubość (A)	Sztynność/grubość (B)	A/B	Moduł/grubość	Moduł/gęstość	Wytrzymałość na rozdzielanie/gęstość	Wytrzymałość na rozciąganie (D) Kg/cm	Rozciąganie/grubość
1	2	3	4	5	6	7	8	9
I	1,38	0,19	5,7	1,58	4,6	3,2	9,9	7,3
II	1,23	0,17	7,2	1,41	4,1	3,5	8,7	6,7
III	1,84	0,19	9,7	1,64	4,0	4,6	7,8	4,2
IV	2,74	0,22	12,5	1,88	4,7	6,9	10,5	8,8
V	2,63	0,21	12,5	1,93	4,9	6,6	10,3	8,5

Tablica 1B (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
VI	2,83	0,22	12,9	1,93	4,9	6,8	10,5	8,7
VII	2,73	0,22	12,4	1,99	5,1	7,0	10,8	8,3
VIII	3,23	0,23	14,0	2,09	4,9	7,6	10,4	8,8
IX	3,38	0,24	14,1	2,05	4,9	8,0	9,9	8,3
X	3,32	0,24	13,8	2,00	4,8	7,7	9,2	7,9
XI	2,65	0,20	13,3	1,76	4,3	6,5	8,0	4,2
XII	2,71	0,19	14,3	1,65	4,3	7,1	7,3	8,9

Objaśnienia tablic.

(1) Wartości mierzone licznikiem Coultera w wyżej opisany sposób.

Cyfra na początku oznacza przeciętną wielkość ziarna, cyfra ze znakiem + odchylenie dodatnie, a cyfra ze znakiem — odchylenie ujemne.

C. Wartość otrzymana przez zważenie odmierzonej powierzchni arkusza o zmierzonej grubości.

D. Wytrzymałość na rozciąganie Kg/cm².

E. Obciążenie przy 25% wydłużeniu, Kg/cm².

G. Przepuszczalność pary wodnej w g/m² i godzinę przy 100% wilgotności względnej, w temperaturze 37°C.

Przepuszczalność pary wodnej mierzy się w następujący sposób: na słój o wysokości 33 m i średnicy 700 mm nakreca się pokrywę, w której wycięty jest otwór o średnicy 60,5 mm, a w otworze umieszcza się próbkę mikroporowatego materiału o średnicy 67,5 mm. Słój umieszcza się w komorze, w której utrzymuje się temperaturę 37 ± 1°C i zerową wilgotność względną za pomocą żelu krzemionkowego.

Do słoja wlewa się 25 ml destylowanej wody i mierzy ubytek wagi „w” po upływie 4 godzin oraz ponownie po upływie dalszych co najmniej 5 godzin. Przepuszczalność pary wodnej, wyrażona w gramach na metr kwadratowy i godzinę, przy wilgotności względnej 100% i w temperaturze 37°C oblicza się ze wzoru 336,6 · w/t. (g/m²/godzinę).

H. Wytrzymałość na rozdzielanie mierzona w kilogramach. Pomiar wykonuje się na zrywarce o stałej szybkości przesuwu poprzecznego, np. w sposób opisany w brytyjskim opisie patentowym nr 1 273 524. Próbkę materiału wycina się pojedynczym uderzeniem prasy wyposażonej w zakończony nożem prostokątny stempel o wymiarach 75 × 45 mm. Ostрым nożem nacina się próbkę na długości 20 mm od środka krótszego boku, równoległe do dłuższych boków. Szczęki maszyny rozsuwa się na szerokość 20 mm i w każdej z nich zamocowuje krawędź

próbki o długości 22,5 m. Szczęki rozsuwa się z szybkością 10 cm na minutę, aż do rozdarcia próbki wzdłuż nacięcia. Średnia wartość zarejestrowanego obciążenia równowagowego jest przyjmowana za wartość wytrzymałości na rozdzielanie.

Z danych przedstawionych w tablicy wynika, że wartość stosunku A/B, tj. wytrzymałość na rozdzielanie (grubość dzielona przez sztywność) grubość³ znacznie wzrasta przy przejściu od soli o przeciętnej wielkości ziarna 37 mikronów do soli o przeciętnej wielkości ziarna 44 mikrony, mianowicie z 9,7 do 12,5. Ponadto wartość stosunku wytrzymałości na rozciąganie do grubości znacznie wzrasta, z 4,2 do 8,8, a przy soli o przeciętnej wielkości ziarna 109 mikronów ponownie spada z wartości 7,9 przy soli o przeciętnej wielkości ziarna 89 mikronów do 4,2.

Przy soli o przeciętnej wielkości ziarna 44—89 mikronów wielkość A/B, przepuszczalność pary wodnej, wytrzymałość na rozciąganie i moduł początkowy utrzymują stałe wartości, co sprawia, że proces jest znacznie mniej wrażliwy na wpływ wielkości ziarna soli. Tak więc wielkość A/B zawiera się w granicach 12,4—14,1, przepuszczalność pary wodnej w granicach 60—85, wytrzymałość na rozciąganie dzielona przez grubość w granicach 7,9—8,8, a wartość ilorazu modułu początkowego i grubości w granicach 1,88—2,09.

Wartość przepuszczalności pary wodnej materiałów przedstawionych w tablicy 1 sprawiają, że są to materiały przydatne na wierzchy obuwia.

Badania próbek soli stosowanej w przykładach wykazały, przy 23-krotnym powiększeniu, że mają one wygląd kryształów o kształcie sześciangu, prostokąta lub struktur zwartych. Niektóre ziarna są wydłużone, ich długość czterokrotnie przewyższa szerokość; lecz takich ziaren jest niewiele.

Niektóre ziarna są trójkątne.

W tablicy 2A do 2D przedstawiono wyniki pomiarów penetrometrycznych metodą intruzji rtęci, produktów z przykładów I—XII.

Tablica 2A

Przykład	I			II			III		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100									
75	0,5	0,8		0,5	0,8		0,5	0,8	
50	1,1	1,8	1,1	2,2	3,5	2,7	1,5	2,5	1,7
25	1,5	2,5	0,7	3,0	4,8	1,3	3,0	5,0	2,5

Tablica 2A (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20	1,5	2,5	—	3,2	5,1	0,3	3,7	6,1	1,1
17,5	1,8	2,9	0,4	3,2	5,1	—	4,4	7,3	1,2
12,0	2,6	4,2	1,3	3,7	5,9	0,8	30,4	50,2	42,9
10,0	2,8	4,6	0,4	4,3	6,9	1,0	36,4	60,1	9,9
6,4	3,5	5,7	1,1	29,1	46,6	39,7	45,3	74,8	14,7
5,0	30,1	49,3	43,6	44,7	71,6	25,0	47,6	78,5	3,7
3,2	51,1	83,8	34,5	51,9	83,2	11,6	49,8	82,2	3,7
2,0	55,2	90,5	6,7	54,5	87,3	4,1	51,3	84,7	2,5
1,6	56,3	92,3	1,8	55,3	88,6	1,3	51,5	85,0	0,3
1,0	57,4	94,1	1,8	56,3	90,2	1,6	52,7	87,0	2,0
0,8	57,9	94,9	0,8	56,9	91,2	1,0	53,3	88,0	1,0
0,75	57,9	94,9	—	56,9	91,3	—	53,5	88,3	0,3
0,50	58,4	95,7	0,8	58,0	92,9	1,7	55,0	90,8	2,5
0,40	58,4	95,7	—	58,5	93,8	0,9	55,7	91,9	1,1
0,20	59,5	97,5	1,8	61,1	97,9	4,1	58,6	96,7	4,8
0,10	60,2	98,7	1,2	62,2	99,7	1,8	60,1	99,2	2,5
0,075	60,2	98,7	—	62,4	100,0	0,3	60,4	99,7	0,5
0,05	60,4	99,0	0,3	62,4	100,0	—	60,6	100,0	0,3
0,035	61,0	100,0	1,0	62,4	100,0	—	60,6	100,0	—
Poro- wartość (M)	61,0			62,4			60,6		
Prze- ciętna średni- ca po- rów (N)	5,2			6,4			12,0		

Tablica 2B

Przy- kład	IV			V			VI		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100									
75	0,6	1,0		1,2	2,0		0,6	1,0	
50	1,7	2,9	1,9	1,8	3,1	1,1	1,9	3,2	2,2
25	3,4	5,9	3,0	3,6	6,1	3,0	4,5	7,6	4,4
20	3,9	6,7	0,8	4,8	8,2	2,1	5,8	9,8	2,2
17,5	3,9	6,7	—	6,0	10,2	2,0	6,4	10,8	1,0
12,0	10,1	17,3	10,6	36,5	62,2	52,0	36,5	81,8	51,0
10,0	15,1	26,0	8,7	39,5	67,3	5,1	40,4	68,5	6,7
6,4	42,5	73,1	47,1	45,5	77,5	10,2	47,4	80,3	11,8
5,0	45,3	78,0	4,9	46,7	79,6	2,1	48,7	82,5	2,2
3,2	48,1	82,8	4,8	48,5	82,6	3,0	50,0	84,7	2,2
2,0	49,8	85,7	2,9	49,7	84,7	2,1	51,3	86,9	2,2
1,6	50,3	86,6	0,9	50,3	85,7	1,0	51,9	88,0	1,1
1,0	52,0	89,5	2,9	51,5	87,7	2,0	53,2	90,2	2,2
0,8	52,5	90,4	0,9	52,7	89,8	2,1	53,8	91,2	1,0
0,75	53,1	91,4	1,0	52,7	89,8	—	54,5	92,4	1,2
0,50	54,8	94,3	2,9	53,9	91,8	2,0	55,1	93,4	1,0
0,40	55,3	95,2	0,9	56,1	95,6	3,8	55,8	94,6	1,2
0,20	57,0	98,1	2,9	56,9	96,9	1,3	57,7	97,8	3,2
0,10	57,6	99,1	1,0	58,1	99,0	2,1	58,3	98,8	1,0
0,075	58,1	100,0	0,9	58,1	99,0	—	58,3	98,8	—
0,05	58,1	100,0	—	58,7	100,0	1,0	59,0	100,0	1,2
0,035	58,1	100,0	—	58,7	100,0		59,0	100,0	—

Tablica 2B (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Porowatość (M)	58,1			58,7			59,0		
Przebieg średnica porów (N)	8,0			13,0			13,0		

Tablica 2C

Przykład	VII			VIII			IX		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
100									
75	0,6	1,0		0,6	1,1		0,3	0,5	
50	1,4	2,4	1,4	1,6	2,8	1,7	1,5	2,6	2,1
25	3,2	5,4	3,0	4,6	8,2	5,4	4,7	8,0	5,4
20	4,0	6,8	1,4	7,3	13,0	4,8	8,5	14,6	6,6
17,5	4,5	7,6	0,8	18,9	24,7	11,7	17,1	29,4	14,8
12,0	8,8	14,9	7,3	40,5	72,1	47,4	41,1	70,6	41,2
10,0	9,4	15,9	1,0	41,7	74,2	2,1	43,6	74,9	4,3
6,4	35,3	59,8	43,9	45,0	80,1	5,9	46,2	79,4	4,5
5,0	42,7	72,4	12,6	46,0	81,9	1,8	47,3	81,3	1,9
3,2	48,2	81,7	9,3	47,4	84,3	2,4	49,1	84,4	3,1
2,0	50,2	85,0	3,3	48,7	86,7	2,4	50,5	86,8	2,4
1,6	51,0	86,4	1,4	49,3	87,7	1,0	51,5	87,8	1,0
1,0	52,2	88,5	2,1	50,5	89,9	2,2	52,3	89,8	2,0
0,8	52,8	89,5	1,0	51,1	90,9	1,0	53,2	91,4	1,6
0,75	53,3	90,3	0,8	52,0	92,5	1,6	53,5	91,9	0,5
0,50	54,7	92,7	2,4	52,9	94,1	1,6	54,9	94,3	2,4
0,40	55,6	94,2	1,50	53,5	95,2	1,1	55,8	95,9	1,6
0,20	57,3	97,1	2,9	55,0	97,9	2,7	57,0	97,9	2,0
0,10	58,2	98,6	1,5	55,6	98,9	1,0	57,6	99,0	1,1
0,075	58,4	99,0	0,4	55,6	98,9	—	57,9	99,5	0,5
0,05	58,4	99,0	—	55,9	99,5	0,6	58,2	100,0	0,5
0,035	59,0	100,0	1,0	56,2	100,0	0,5	58,2	100,0	—
Porowatość (M)	59,0			56,2			58,2		
Średnia średnica porów (N)	7,0			14,5			14,5		

Tablica 2D

Przykład	X			XI			XII		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100									
75	0,6	1,0		0,6	1,0		0,5	0,9	
50	1,2	2,1	1,1	1,8	3,0	2,0	2,2	3,7	2,8
25	4,6	8,0	5,9	5,3	8,9	5,9	7,7	13,0	9,3
20	11,0	18,0	11,0	14,8	24,7	15,8	18,7	31,5	18,5

Tablica 2D (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
17,5	19,1	33,0	14,0	21,3	35,6	10,9	23,6	39,8	8,3
12,0	43,9	76,0	13,0	40,3	67,4	31,8	40,1	67,6	27,8
10,0	43,9	76,0	—	40,3	67,4	—	41,2	69,5	1,9
6,4	47,4	82,0	6,0	45,0	75,3	7,9	46,1	77,7	8,2
5,0	48,6	84,1	2,1	46,2	77,3	2,0	47,8	80,6	2,9
3,2	50,3	87,0	2,9	48,5	81,1	3,8	49,4	83,3	2,7
2,0	51,4	88,9	1,9	50,3	84,1	3,0	51,1	86,2	2,9
1,6	52,0	90,0	1,1	50,9	85,1	1,0	51,6	87,0	0,8
1,0	53,2	92,0	2,0	53,3	89,1	4,0	52,7	88,9	1,9
0,8	53,9	93,1	1,1	53,9	90,1	1,0	53,8	90,7	1,8
0,75	54,3	93,9	0,8	53,9	90,1	—	54,4	91,7	1,0
0,50	55,5	96,0	2,1	55,6	93,0	2,9	55,4	93,4	1,7
0,40	55,5	96,0	—	56,2	94,0	1,0	56,0	94,4	1,0
0,20	56,6	97,9	1,9	58,0	97,0	3,0	57,6	97,1	2,7
0,10	57,2	99,0	1,1	59,2	99,0	2,0	58,7	98,0	1,9
0,075	57,8	100,0	1,0	59,2	99,0	—	58,7	99,0	—
0,05	57,8	100,0	—	59,8	100,0	1,0	59,3	100,0	1,0
0,035	57,8	100,0	—	59,8	100,0	—	59,3	100,0	—
Porowatość (M)	57,8			59,8			59,3		
Przeciętna średnica porów (N)	17,5			15,0			12,0		

Objaśnienia tablic 2.

Porowatość (M). Najpierw geometrycznie oblicza się pozorną objętość próbki. Rzeczywistą objętość zawartych w próbce ciał stałych oznacza się odpowiadając próbce, a następnie wprowadzając do niej, do ciśnienia atmosferycznego, hel, z pomiarem jego objętości. Różnica między objętością pozorną a rzeczywistą jest objętością przestrzeni pustych lub porowatością (X).

H. Przeciętna średnica porów (N). Termin wielkość porów lub średnica porów w niniejszym opisie oznacza wartość uzyskaną doświadczalnie w niżej opisany sposób; wielkość porów nie jest maksymalnym wymiarem pustych przestrzeni, lecz odzwierciedla wymiary otworów lub porów w ścianach otaczających lub określających pęcherze i ich połączenia.

Ciśnienie, jakie jest potrzebne do przetłoczenia rtęci przez por jest odwrotnie proporcjonalne do jego średnicy. Objętość rtęci przetłoczonej przez por do pęcherza jest równa sumie objętości poru i pęcherza. Porowatość jako funkcję wielkości porów wykreśla się na podstawie pomiarów objętości rtęci, która może być wprowadzona do próbki ze wszystkich stron, po przyłożeniu ciśnienia. Na całkowitą objętość pustych przestrzeni (M oznaczone jest wyżej) składa się objętość porów i pęcherzy, wejścia do których stanowią pory. Wypełnienie rtęcią poru o określonej średnicy wymaga przyłożenia określonego ciśnienia. Porowatość dla określonej wielkości porów, wypełnionych przy określonym ciśnieniu, oblicza się na podstawie oznaczonego stosunku V_p/X . Zmieniając ciśnienie rtęci można wyznaczyć porowatość jako funkcję średnicy porów.

Granica funkcji jest wartość odpowiadająca wypełnieniu rtęcią wszystkich porów i pęcherzy. Najmniejsza średnica ma wielkość 0,03 mikrona. Tak oznaczone wartości są bliskie oznaczonym innymi sposobami, lecz ich zaletą jest to, że ukazują zakres średnic porów. Za przeciętną wartość średnicy porów przyjmuje się punkt przegięcia na krzywej. Jako ciśnienie początkowe przyjmuje się 0,35 atmosfery absolutnej.

W tablicach 2A do 2D w kolumnie A podano % porowatości przypadającej na pory o średnicy większej niż podana w mikronach w kolumnie z lewej strony tablicy. Wartość podana w kolumnie A dotyczy sumy objętości porów i pęcherzy komunikujących z porami.

Wartość w kolumnie B oznacza % całkowitej porowatości, jakki przedstawia wartość podana w kolumnie A, w tej samej linii, np. w przykładzie I 1,1% porowatości przypada na pory większe niż 50 mikronów, a stanowi to 1,8% całkowitej porowatości, która z kolei stanowi 61% geometrycznej objętości próbki.

Wartość w kolumnie C jest różnicą wartości B w tej samej linii i w linii powyżej, tak więc oznacza % całkowitej porowatości przypadającej na pory o średnicy pośredniej między podanymi w skrajnie lewej kolumnie, np. w przykładzie I na pory wielkości powyżej 50, a poniżej 75 mikronów przypada 1,0% całkowitej porowatości.

Z przebiegu krzywych zależności porowatości — kolumna A w tablicach 2A, 2B, 2C i 2D, od wielkości porów, kolumna D w tablicach 2A, 2B, 2C i 2D wynika, że jedynie dla przykładów III—X

10—30% porowatości przypada na pory o średnicy 10—20 mikronów.

Z tablicy 2A do 2D wynika, że % porowatości przypadającej na pory o średnicy 6,4—17,5 mikronów przedstawia się następująco:

Przykład I — 2,8% przeciętna średnica ziarna soli 9 mikronów

Przykład II — 41,5% przeciętna średnica ziarna soli 17 mikronów

Przykład III — 67,5% przeciętna średnica ziarna soli 37 mikronów

Przykład IV — 66,4% przeciętna średnica ziarna soli 44 mikronów

Przykład V — 67,3% przeciętna średnica ziarna soli 48 mikronów

Przykład VI — 69,5% przeciętna średnica ziarna soli 52 mikrony

Przykład VII — 52,2% przeciętna średnica ziarna soli 55 mikronów

Przykład VIII — 55,4% przeciętna średnica ziarna soli 68 mikronów

Przykład IX — 50,0% przeciętna średnica ziarna soli 76 mikronów

Przykład X — 49,0% przeciętna średnica ziarna soli 89 mikronów

Przykład XI — 39,5% przeciętna średnica ziarna soli 109 mikronów

Przykład XII — 37,9% przeciętna średnica ziarna soli 126 mikronów

Tablica 3 daje porównanie liczb pęcherzy i obszarów wypełnionych na fotogramach.

Przykłady XIII—XXII. W przykładach tych porównano materiały nie zawierające pigmentu (przykłady XIII, XV, XVII, XIX i XXI) z materiałami zawierającymi 0,5 części pigmentu na 100 części poliuretanu (przykłady XIV, XVI, XVIII, XX i XXII).

Jako pigment stosowano sadzę o przeciętnej średnicy cząstek 14 milimikronów — Superba (R.T.M.) firmy Columbian Carbon Company, Stany Zjednoczone Ameryki.

Stosunek soli do poliuretanu wynosił 2,05 : 1,

Tablica 3

Figura	'A'	B	C	D	E	F	1	2	3
1	7	0	0	0	0	0	0	0	0
2	18	0	1	0	0	2	0	0	0
3	21	3	3	0	3	4	1	0	0
4	28	1	5	0	5	7	6	0	6
5	24	2	7	0	7	8	6	0	6
6	26	1	5	1	4	7	3	0	3
7	23	1	19	2	17	14	8	1	8
8	20	4	10	2	8	10	6	1	6
9	19	8	9	2	7	6	4	0	4
10	15	5	10	1	9	9	4	0	4
11	12	7	10	3	7	8	6	1	6
12	13	7	10	6	4	5	5	1	5

a zawartość poliuretanu stanowiła 33% sumy rozpuszczalnika i polimeru.

Materiały otrzymywano w sposób opisany w przykładach I—XII, z tym, że grubość wynosiła 2,8 mm. Właściwości fizyczne materiałów i wielkości ziarna soli zestawiono w tablicach 4A i 4B.

Jak wynika z powyższych tablic, przy soli o małym ziarnie pigment wywierał istotny wpływ wzmacniający (przykłady XIII—XVI), natomiast w przypadku cząsteczek większych (przykłady XVII—XX), wpływ ten był znacznie mniejszy. Obecność pigmentu nie zapobiegała obniżeniu wartości stosunku wytrzymałości na rozciąganie do grubości i przepuszczalności pary wodnej, obserwowanych w przypadku użycia soli o ziarnie, którego wielkość przekraczała dopuszczalną górną granicę (przykłady XXI i XXII). Tak więc sól o wielkości ziarna stosowanej w sposób wg wynalazku nie tylko czyni proces mniej czułym na obecność lub nieobecność wypełniacza o cząsteczkach wymiarów submikronowych, lecz również daje materiał o lepszych właściwościach fizycznych niż uzyskiwane w przypadku stosowania jako wypełniacza soli o ziarnie wymiarów nie mieszczących się w granicach wyznaczonych wynalazkiem.

Tablica 4A

Przykład	Przeciętna wielkość ziarna soli /mikrony	Grubość mm	Wytrzymałość na rozdzielanie Kg (H)	Wytrzymałość na rozdzielanie /ciężar	Sztywność Kg	Gęstość arkusza g/cm ² (C)	25% moduł (E)	Przepuszczalność pary wodnej (G)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
XIII	11 +4,5 -2,0	1,87	0,96	1,4	0,56	0,36	2,0	150
XIV	jak wyżej	1,83	1,55	2,1	0,58	0,45	2,7	150
XV	18 +10,0 -7,0	1,83	1,50	2,2	0,56	0,40	2,2	145
XVI	jak wyżej	1,48	2,52	3,8	0,47	0,45	2,9	130
XVII	55,5 +11,5 -11	1,41	3,30	4,9	0,45	0,48	3,0	120
XVIII	jak wyżej	1,48	4,32	6,1	0,57	0,48	3,4	95

Tablica 4A (ciąg dalszy)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
XIX	73 + 9,5 -17	1,47	4,33	5,9	0,53	0,50	3,1	85
XX	jak wyżej	1,42	4,58	6,5	0,54	0,50	3,3	80
XXI	106 +12,0 - 3,0	1,46	3,97	5,9	0,47	0,46	2,9	55
XXII	jak wyżej	1,52	4,30	6,40	0,50	0,45	2,8	65

Tablica 4B

Przykład	Wytrzyma- łość na rozdzie- ranie/gru- bość (A)	Sztywność/ grubość (B)	A/B	Moduł/ grubość	Moduł/ gęstość	Wytrzyma- łość na rozdzie- ranie/gęstość	Wytrzy- małość na roz- ciąganie (D) Kg/cm	Rozcią- ganie/ grubość
XIII	0,51	0,09	5,9	1,1	5,56	2,67	9,0	5,0
XIV	0,95	0,13	7,1	1,7	6,0	3,44	12,2	8,0
XV	0,82	0,09	9,0	1,2	5,5	3,75	9,9	5,4
XVI	1,70	0,15	11,7	2,0	6,44	5,6	12,5	8,5
XVII	2,34	0,16	14,6	2,1	6,25	6,88	12,1	8,6
XVIII	2,92	0,18	16,7	2,2	7,08	9,0	12,5	8,1
XIX	2,95	0,17	17,6	2,1	6,2	8,66	12,5	8,6
XX	3,23	0,19	17,1	2,3	6,6	9,16	12,4	8,8
XXI	2,72	0,15	17,9	2,0	6,3	8,63	10,1	6,9
XXII	2,83	0,14	19,9	2,0	6,22	9,56	10,3	7,2

Figury 13A—22A i 13B—22B przedstawiają fotogramy przekrojów materiałów uzyskanych techniką i przy powiększeniach jak w przypadku przedstawionych figurami 1A—12A i 1B—12B. Brakuje figury 15B, ponieważ nie wykonano odpowiedniego fotogramu.

Jak wynika z fotogramów na figurach 17—20 (przykłady XVII—XX), kombinacja pęcherzy i obszarów wypełnionych jest charakterystyczna dla produktów otrzymanych sposobem według wynalazku.

Sól używana w przykładach XVII i XVIII wykazuje 21% odchylenie dodatnie i 20% odchylenie ujemne od przeciętnej wielkości ziarna, natomiast użyta w przykładach XIX i XX 13% odchylenie dodatnie i 23% odchylenie ujemne.

W tablicy 5 zestawiono liczby pęcherzy i obszarów wypełnionych na fotogramach przedstawionych figurami 13—22.

Przykłady XXIII—XXVII. Nie pigmentowane materiały otrzymywano w sposób podobny do stosowanego w przykładach I—XII, z tym, że jako podkład stosowano pas z tkaniny ze stali nierdzewnej. Przykład XXIII jest przykładem porów-

Tablica 5

Fi- gura	A	B	C	D	E	F	1	2	3
13	6	0	0	0	0	0	0	0	0
14	2	0	0	0	0	0	0	0	0
15									
16	14	0	1	0	1	1	0	0	0
17	27	0	5	0	5	6	4	0	4
18	28	2	9	0	9	8	3	0	3
19	18	4	11	0	9	13	3	0	3
20	20	4	11	0	11	13	6	0	6
21	11	6	8	1	7	11	4	1	4
22	11	10	8	1	7	10	6	1	6

nawczym; zastosowano w nim sól o wielkości ziarna 18^{+10}_{-7} mikronów. W przypadkach XXIV—XXVII zastosowano sól i ziarno wielkości 47^{+35}_{-23} mikronów, przy zmiennej wartości stosunku wagi soli do wagi poliuretanu.

Dodatknie odchylenie wielkości ziarna soli wynosi 75%, a ujemne 49% wielkości przeciętnej.

Udział soli i fizyczne właściwości produktów przedstawiono w tablicach 6A i 6B.

Tablica 6A

Przykład	Stosunek sól/polimer	Grubość mm	Wytrzymałość na rozdzie- ranie Kg (H)	Wytrzymałość na rozdzie- ranie/waga	Sztywność Kg	Gęstość	25% moduł	Prze- pusz- czal- ność pary wod- nej (G)
XXIII	2,05:1	1,96	2,2	2,6	1,05	0,44	2,73	125
XXIV	2,05:1	1,85	4,0	4,6	1,14	0,47	2,93	80
XXV	2,4 :1	1,83	2,9	3,7	1,00	0,44	2,69	105
XXVI	2,6 :1	1,99	2,5	3,2	0,85	0,39	2,45	110
XXVII	2,8 :1	1,91	2,4	3,0	0,94	0,42	2,37	115

Tablica 6B

Przykład	Wytrzymałość na rozdzie- ranie/gru- bość (A)	Sztyw- ność/gru- bość/3 (B)	A/B	Moduł/gru- bość	Moduł/gę- stość	Wytrzymałość na rozdzie- ranie/gę- stość	Wytrzymałość na roz- ciąganie (D)	Roz- ciąganie/gru- bość
XXIII	1,12	0,14	8,0	1,47	6,2	5,0	11,7	8,0
XXIV	2,16	0,18	12,0	1,66	6,2	8,5	11,6	6,3
XXV	1,58	0,16	9,9	1,45	6,1	6,6	10,4	5,7
XXVI	1,26	0,11	11,5	1,27	6,3	6,4	10,3	5,2
XXVII	1,26	0,14	9,0	1,27	5,6	5,7	9,4	4,9

Figury 23—21 przedstawiają histogramy próbek soli, wykreślone na podstawie pomiarów wykonanych za pomocą licznika Coultera. Niektóre z próbek sklasyfikowano mechanicznie za pomocą sit. Tak więc np. frakcja 75—90 mikronów obejmuje materiał, który przechodzi przez sito o oczkach wielkości 90 mikronów. Inne próbki o ziarnie mniejszej wielkości otrzymuje się bezpośrednio z odpowiednio nastawionego młyna trzpieniowo-tarczowego.

W tablicy 7 przedstawiono wielkości ziarna próbek soli, oznaczone za pomocą licznika Coultera.

Figury 23—21 przedstawiają wykresy procentowego udziału wagi przedziałów klasowych wielkości ziarn w sumarycznej wadze próbki; np. odczyt 3,0% w przedziale klasowym ziarn 8—10 mikronów nanosi się jako 3,0% przy 9 mikronach, tzn., że wartość dla przedziału klasowego nanosi się w środkowym punkcie przedziału. Przedziały klasowe zmierzone za pomocą licznika Coultera są różnej szerokości, szersze przy wyższych wartościach wielkości ziarna.

Przykłady XXVIII—XXXVII. Przykłady dotyczyły past zawierających stabilizator, sporządzonych z udziałem soli o zmiennej wielkości ziarna, przy różnym stosunku soli do polimeru.

Stosowano stabilizatory opisane w brytyjskich zgłoszeniach patentowych 60 144/69, 20 340/70, 0,5% w przeliczeniu na polimer, środka grzybobójczego N-(tróchlorometylo)ftalimidu (Fungitrol 11), 0,5% w przeliczeniu na polimer, przeciwutleniacza poliuretanu tetrakis(metyleno-3-)-3'5'-di-IIIrzbutylo-4-hydroksyfenylopropioniano)metanu i 3% w przeliczeniu na polimer, Stabaxolu — karbowuimi-

Tablica 7

Symbol próbki	Nominalna wielkość ziarna (w mikronach)	Wielkość zmierzona licznikiem Coultera (w mikronach)	Histogram przedstawiony na figurze
SS1	9	8,5 +5,0 ±3,0	23
SS2	17	14,5 +7,5 —5,5	24
SS3	37	37,0 +12,0 —15,0	25
SS4	45—53	44,0 +11,0 —16,0	26
SS5	53—63	48,0 +10,0 —13,0	27
SS6	63—75	56,0 +14,0 —13,0	28
SS7	75—90	69,0 +11,0 —18,0	29
SS8	90—106	86,0 +11,0 —19,0	30
SS9	106—125	107,0 +13,0 —13,0	31
SS10	125—150	126,0 +16,0 —14,0	

dowego stabilizatora przeciw hydrolizie poliuretanu. Mieszanina zawierała również 3,8% w przeliczeniu na polimer, mikroskopowej krzemionki, mieszaniny 1:1 produktów Casil 644 i Aerosil R972.

Tak więc mieszanina zawierała 4,25% nierozpuszczalnego wypełniacza o submikroskopowej wielkości cząstek, włączając w to 0,44% sadzy.

Szczegóły dotyczące preparatów Casil 644 i Aerosil R972 są podane w brytyjskich zgłoszeniach patentowych 60 144/69 i 20 340/70. Przeciętna wielkość cząstek preparatu Aerosil R972 wynosiła 20 milimikrometrów, a preparatu Casil 644 3—5 mikrometrów.

W przykładach XXVIII—XXXII stosowano frakcję soli podobną do SS6, a stosunek soli do polimeru wynosił 1,5:1, 2,2:1, 2,6:1, 3,0:1 i 3,5:1.

W przykładach XXXIII—XXXVI stosowano frakcję soli podobną do SS8, a stosunek soli do polimeru wynosił 2,2:1, 2,6:1 i 3,5:1.

Przykład XXXVII był przykładem kontrolnym, stosowano sól SS2, a stosunek soli do polimeru wynosił 2,1:1.

Koagulację przeprowadzono sposobem opisanym w przykładach I—XII, z tym, że grubość warstwy w stanie mokrym wynosiła 2,8 mm.

Właściwości fizyczne produktów są podane w tablicach 8A i 8B.

Tablica 8A

Przykład	Stosunek sól/poli- mer	Przeciętna wielkość ziarna soli (1) mikro- mów	Gru- bość	Wy- trzy- małość na roz- dzie- ranie Kg (H)	Wy- trzy- małość na roz- dziera- nie/cię- żar	Sztyw- ność Kg	Gęstość (C)	25% moduł (E)	Prze- pusz- czal- ność pary wod- nej (G)	Wy- dłu- żenie przy ze- rwa- niu %
XXVIII	1,5:1	53 +13 —21	1,30	3,4	5,5	0,47	0,47	2,7	35	350
XXIX	2,2:1	53 +13 —21	1,63	3,3	4,7	0,54	0,50	2,9	90	420
XXX	2,6:1	53 +13 —21	1,49	2,2	3,4	0,48	0,43	2,4	130	410
XXXI	3,0:1	53 +13 —21	1,57	1,8	2,8	0,47	0,41	2,2	140	380
XXXII	3,5:1	53 +13 —21	1,61	1,5	2,5	0,44	0,37	1,9	140	350
XXXIII	2,2:1	89 +11 —15	1,55	2,8	4,2	0,46	0,43	2,3	60	320
XXXIV	2,6:1	89 +11 —15	1,49	2,8	4,2	0,46	0,45	2,8	60	340
XXXV	3,0:1	89 +11 —15	1,51	2,1	3,5	0,41	0,40	2,3	140	350
XXXVI	3,5:1	89 +11 —15	1,60	2,3	3,8	0,39	0,37	2,2	140	340
XXXVII	2,2:1	14,5 +7,5 —5,5	1,48	1,6	2,5	0,42	0,43	2,5	150	395

Tablica 8B

Przykład	Wytrzy- małość na roz- dziera- nie/gru- bość (A)	Sztywność grubość ^s (B)	A/B	Moduł/gru- bość	Moduł/gę- stość	Wytrzy- małość na rozdzie- ranie/gę- stość	Wy- trzy- małość na roz- ciąganie (D)	Roz- ciąganie/gru- bość
XXVIII	2,6	0,21	12,4	2,1			9,2	7,1
XXIX	2,0	0,12	16,7	2,0			11,2	8,0
XXX	1,5	0,14	10,7	1,6		4,1	10,4	7,0
XXXI	1,1	0,12	9,2	1,4			8,6	5,7
XXXII	0,9	0,11	8,2	1,2			7,4	4,7
XXXIII	1,8	0,12	15,0	1,5			8,1	5,5
XXXIV	1,9	0,14	13,6	1,9			9,3	6,2
XXXV	1,4	0,12	11,7	1,5			8,7	5,7
XXXVI	1,4	0,10	14,0	1,4			7,8	5,0
XXXVII	1,1	0,13	8,5	1,7			11,1	7,6

go w doprowadzonym do odpowiedniej temperatury piecu.

Według wynalazku materiał nanosi się na gładkie powierzchnie polietylenu, tj. na powierzchnię, która w trakcie spiekania przylega do metalu.

W przedstawionych przykładach stosowano tego rodzaju materiał, o przepuszczalności 0,85—1,70 m³ powietrza na minutę pod ciśnieniem 52 mm słupa wody.

Wytrzymałość i charakterystykę skóropodobnego materiału określają preparaty polimerowe, z których jest wytworzona warstwa podkładowa. Zapewniający stopień komfort materiał na wierzchy butów winien odznaczać się wysoką odpornością na ścieranie i rozdzielanie, przy odpowiedniej rozciągliwości i dostatecznym module początkowym.

Zastrzeżenia patentowe

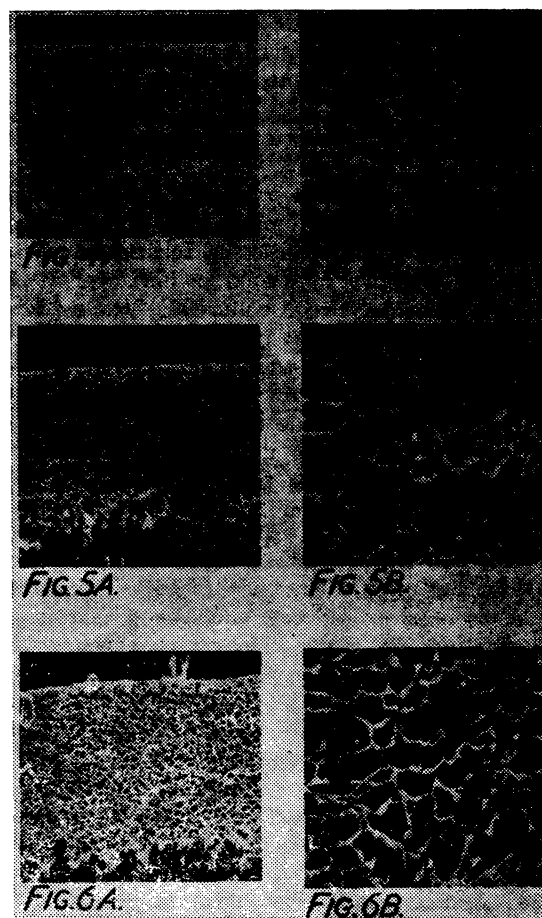
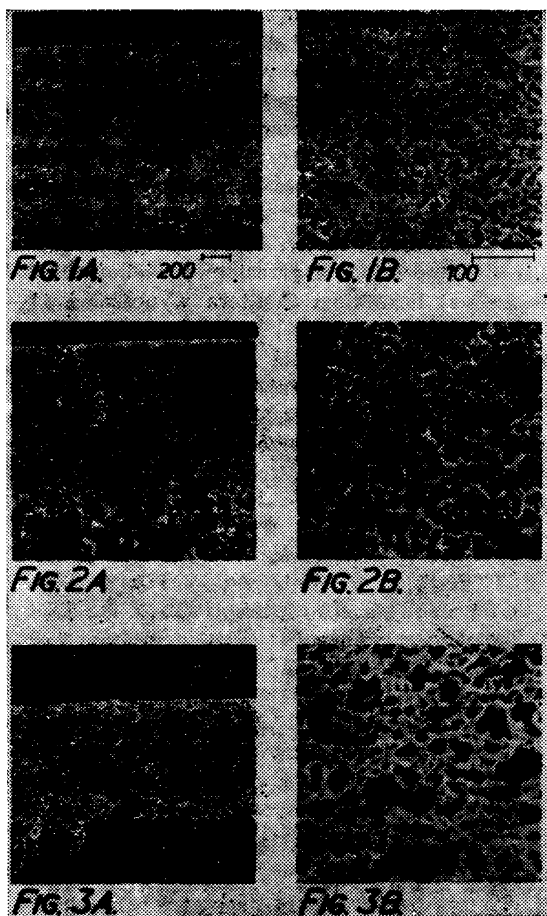
1. Sposób wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej polimerowego materiału w arkuszach, o zwiększonej wytrzymałości na rozdzielanie przez koagulację warstwy mieszanki polimerowej zawierającej elastomeryczny poliuretan rozpuszczony w rozpuszczalniku organicznym i rozproszony w nim ziarnisty rozpuszczalny wypełniacz, który jest nierozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych oraz ewentualne nałożenie co najmniej jednej warstwy o innej strukturze na jednej z powierzchni tej warstwy, **znamienny tym**, że stosuje się wypełniacz, który zawiera mniej niż 1% wagowy ziarn

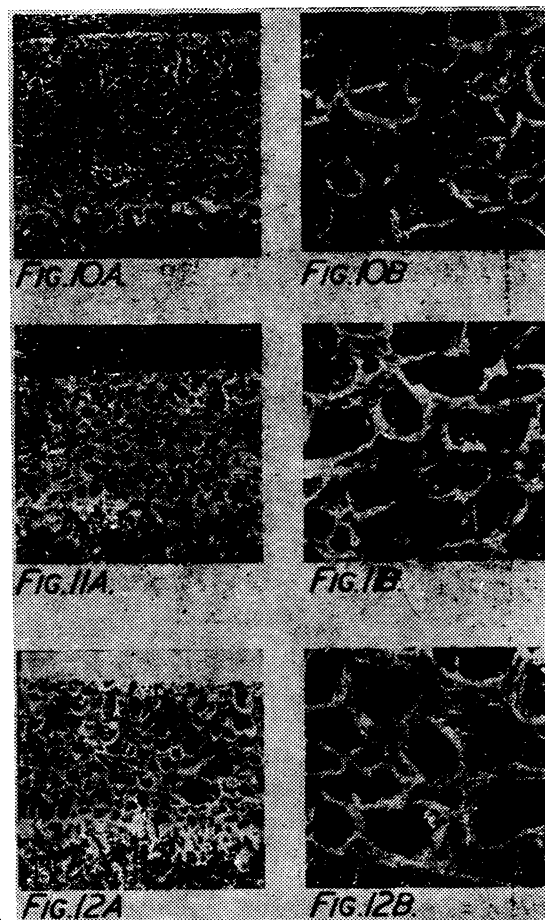
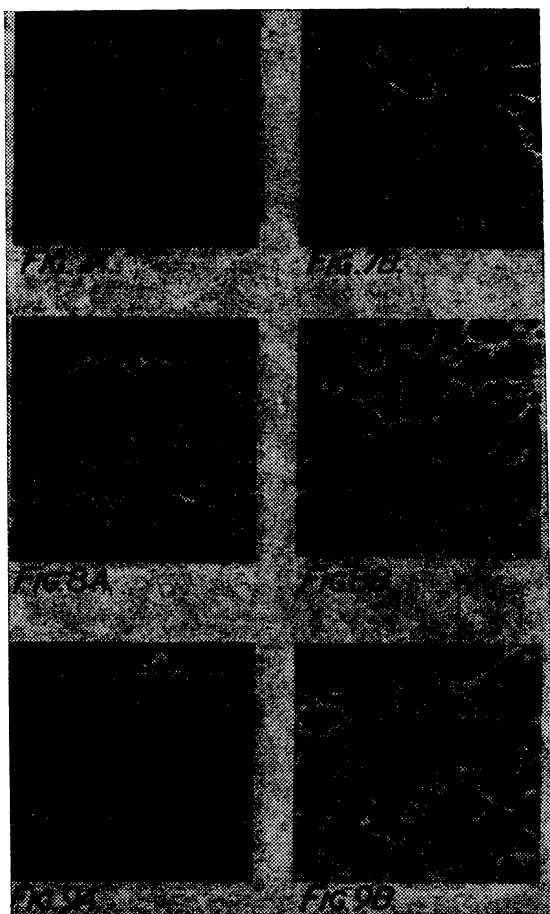
o wielkości poniżej 1 mikrona, mniej niż 50% wagowych ziarn o wielkości powyżej 200 mikronów, przy czym stosunek wypełniacza mierzonej za pomocą licznika Coultera odniesiony do przeciętnej wielkości ziarna mierzonej za pomocą licznika Coultera mieści się w obszarze łączącym punkty A i B wykresie wiążącym obie te wielkości, nym na fig. 32.

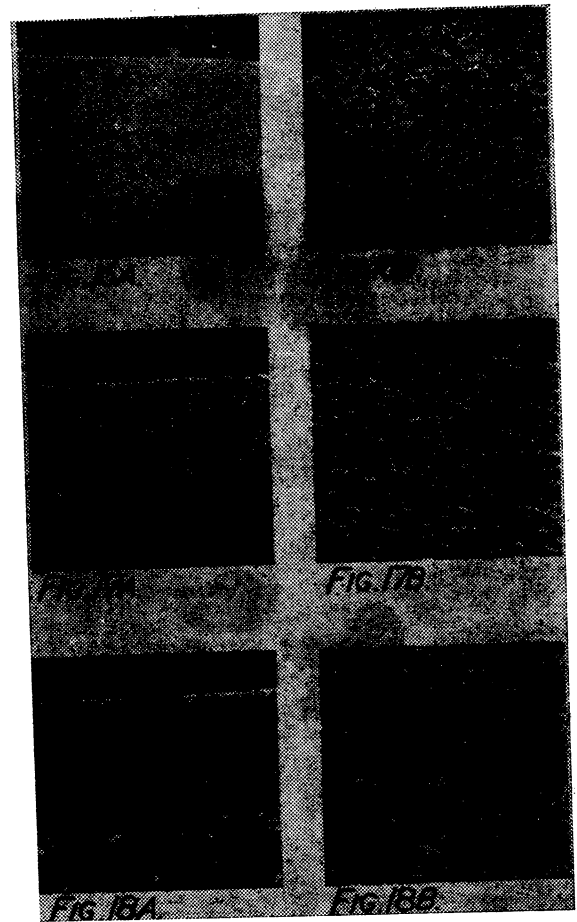
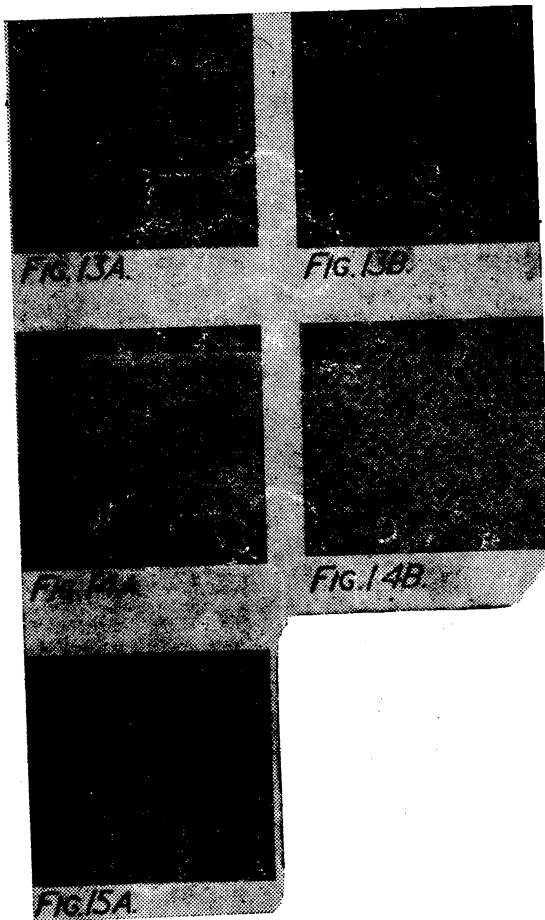
4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** stosuje się wypełniacz, którego przeciętna wielkość ziarna mierzona za pomocą licznika Coultera wynosi 30—95 mikronów, z dodatnim i ujemnym odchyleniem nie większym niż 85% przeciętnej wielkości i sumie obu odchyłeń wynoszący 140%, przy czym stosunek wypełniacza do przeciętnej wielkości ziarna odniesiony do przeciętnej wielkości ziarna mierzonej za pomocą licznika Coultera mieści się w obszarze łączącym punkty A i B wykresie wiążącym obie te wielkości, wionym na fig. 32.

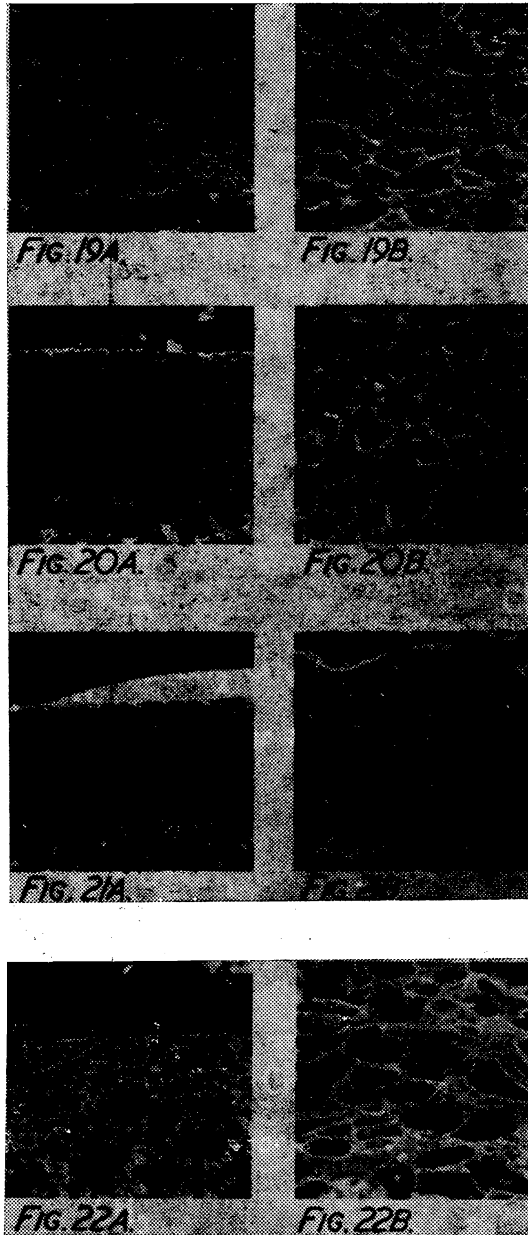
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny** stosuje się wypełniacz o przeciętnej wielkości ziarna mierzonej licznikiem Coultera wynoszącej nie więcej niż 40%, przy odchyleniu wynoszącej poniżej 75%.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny** stosuje się wypełniacz o przeciętnej wielkości ziarna mierzonej za pomocą licznika Coultera 50—80 mikronów.









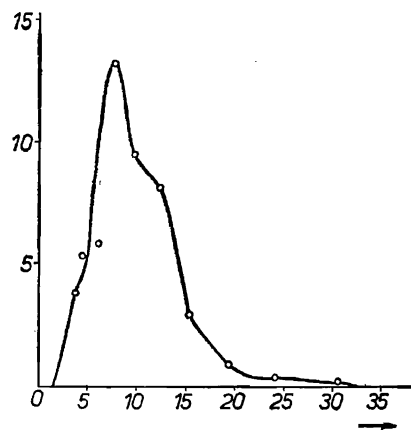


FIG. 23.

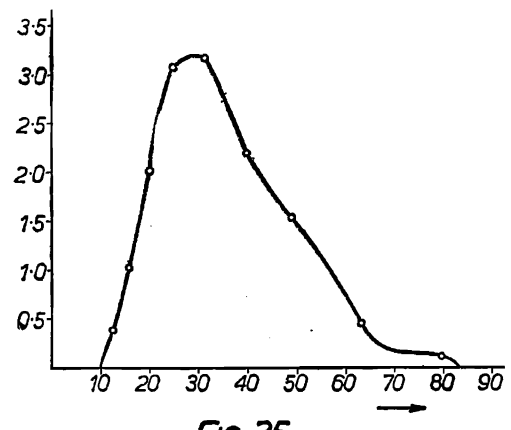


FIG. 25.

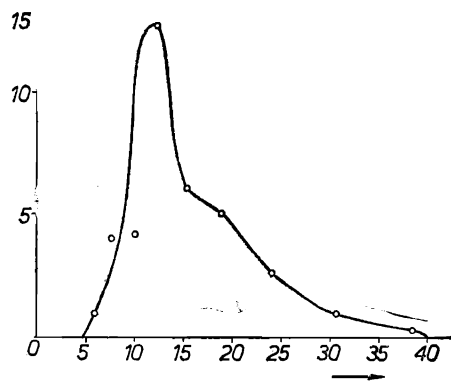


FIG. 24.

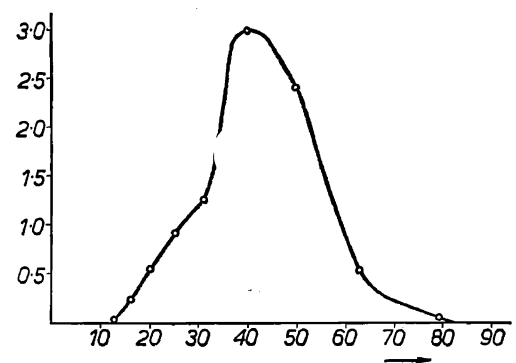


FIG. 26.

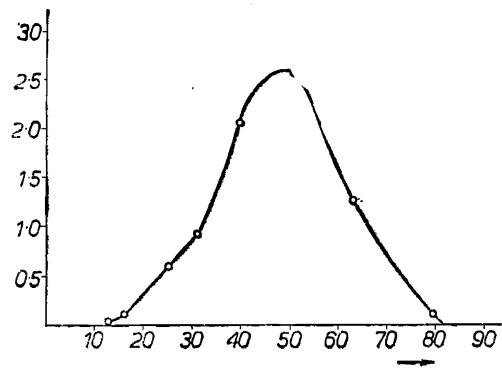


FIG. 27.

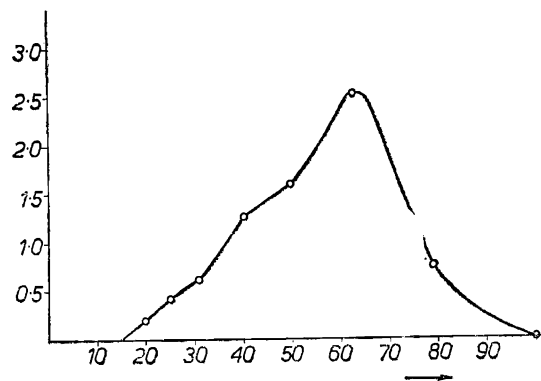


FIG. 28.

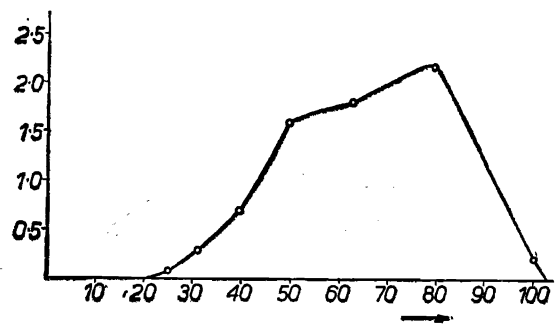


FIG. 29.

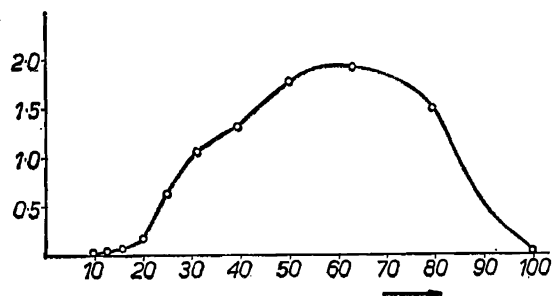


FIG. 30.

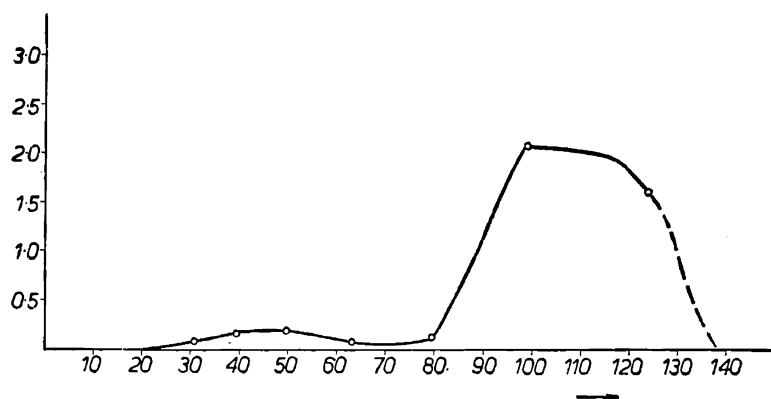


FIG. 31.

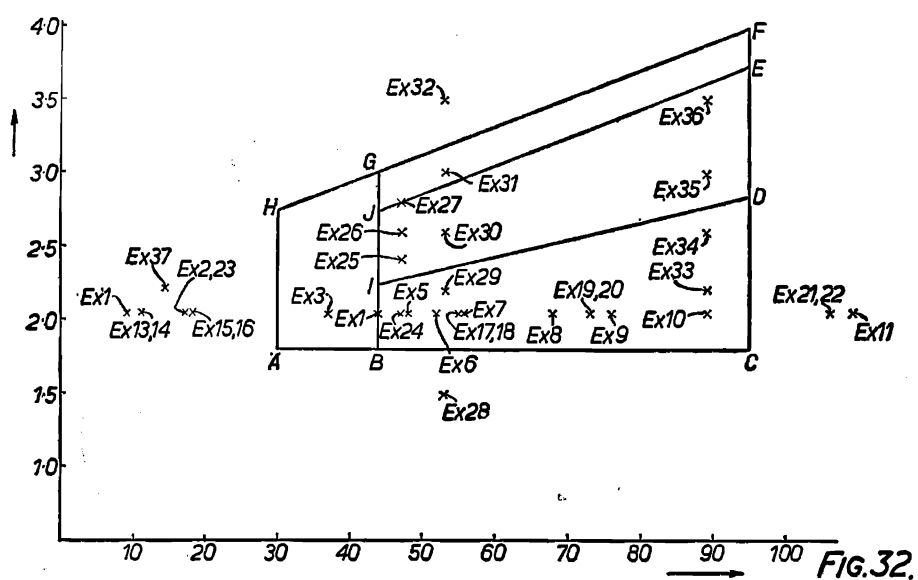


FIG. 32.