



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.12.1969 (P. 137314)

Pierwszeństwo: 04.12.1968 Stany
Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 31.03.1973

Opis patentowy opublikowano: 20.02.1976

MPK DO6n 3/00

Int. Cl.² D06N 3/00

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Wu Lan Wang

Uprawniony z patentu: Genset Corporation Mconachie, New Jersey (Sta-
ny Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania mikroporowatej warstwy licowej w tworzywie zastępującym skórę

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób formowania mikroporowatej warstwy licowej w podłożu lub na podłożu włóknistym w tworzywie zastępującym skórę, polegający na wytrąceniu polimeru z jego roztworu powlekającego górną powierzchnię podłoża za pomocą cieczy, dyfundującej przez podłoże z jego dolnej powierzchni.

Wynalazek dotyczy ogólnie dziedziny całkowitego wytrącania w podłożu lub na podłożu elastycznym błon polimerów przepuszczających parę wodną, a zwłaszcza dotyczy ulepszenia sposobu formowania warstwy licowej na podłożach w celu uzyskania produktów zastępujących naturalną skórę w różnych zastosowaniach. Korzystnie błonę polimeru formuje się na podłożach włóknistych.

W ostatnich latach dokonał się bardzo duży postęp w dziedzinie wytwarzania tworzyw zastępujących skórę, czyli sztucznej skóry. Produkty o dużej różnorodności znajdują się w handlu i stosuje się je do wytwarzania obuwia, odzieży, wyrobów tapicerskich, obciowych, torebek itp. Wiele tych produktów zawiera na elastycznym podłożu włóknistym cienką błonę elastomeru. Zwykle błona jest wytworzona na podłożu przez wytrącenie polimeru z jego roztworu w rozpuszczalniku organicznym, przez wprowadzenie cieczy, która miesza się z rozpuszczalnikiem, lecz nie rozpuszcza polimeru. Proces wytrącania cząsteczek polimeru z roztworu przez wprowadzenie płynu nie rozpuszczającego polimeru, mieszającego się z rozpuszczalnikiem roztworu jest znany. Jednak przy wytwarzaniu

2

produktów skóropodobnych, należy wytrącić polimer z roztworu w postaci jednorodnej mikroporowatej błony, nie zawierającej makroporów. Pod określeniem błony mikroporowate rozumie się w technice, jak i w niniejszym opisie, błony o budowie porowatej, w których pory nie są widoczne nawet przy 100-krotnym powiększeniu. Makropory natomiast widać nieuzbrojonym okiem i ich obecność w błonach, stanowiących elementy sztucznych skór ma ujemny wpływ na wygląd estetyczny i właściwości fizyczne np. elastyczność, wytrzymałość na rozerwanie itp. gotowego produktu.

Znany jest cały szereg sposobów formowania błon nie zawierających makroporów. Niżej wymienienia się szereg najlepiej znanych sposobów:

— Poddawanie działaniu wilgotnej atmosfery błony otrzymanej z roztworu polimeru, np. wilgotnej błony roztworu elastomeru poliuretanowego w roztworze dwumetyloformamidu, działaniu atmosfery zawierającej parę wodną o regulowanej wilgotności względnej. Następnie tak otrzymaną błonę traktuje się kąpielą w cieczy nie zawierającej rozpuszczalnika np. wody.

— Wprowadzenie wody lub innej cieczy nierozpuszczającej do roztworu polimeru w rozpuszczalniku organicznym w celu przekształcenia roztworu w koloidalną zawiesinę. Ilość wprowadzonej cieczy nierozpuszczającej jest dokładnie kontrolowana tak, aby polimer nie utworzył żelu. Otrzymaną zawiesinę powleka się podłoże tworząc wilgotną błonę,

po czym wytrącenie doprowadza się do końca przez zanurzenie w kąpieli nie zawierającej rozpuszczalnika.

— Wprowadzenie do roztworu polimeru odpowiedniej ilości wody lub innej rozpuszczającej cieczy w celu uformowania żelu, który następnie wydziela się i powleka nim podłoże. Wytrącenie doprowadza się do końca przez zanurzenie powleczanego podłoża w kąpieli nie zawierającej rozpuszczalnika.

— Uformowanie wilgotnej błony z roztworu polimeru na podłożu, a następnie zanurzenie powleczanego podłoża w kąpieli zawierającej mieszaninę organicznego rozpuszczalnika polimeru i cieczy nierozpuszczającej polimeru, która przynajmniej częściowo miesza się z rozpuszczalnikiem organicznym.

We wszystkich sposobach po przeprowadzeniu wyżej wymienionych operacji produkt płucze się dodatkowo w płynie nierozpuszczającym, w celu całkowitego usunięcia wszystkich rozpuszczalników i następnie suszy.

Według podanych znanych sposobów można wytworzyć błony nie zawierające zasadniczo makroporów. Sposoby te mają jednak szereg wad, a mianowicie:

1. W pierwszym sposobie utworzenie odpowiedniej błony wymaga długiego czasu produkcyjnego co zwiększa koszt produkcji. Ponadto w celu utrzymania względnej wilgotności niezbędne jest drogie urządzenie klimatyzacyjne.

2. W drugim sposobie uchwycenie momentu przejścia koloidalnej zawiesiny w żel jest bardzo trudne, zwłaszcza dlatego, że moment przejścia zmienia się w różnych partiach przerobu tego samego polimeru.

Często otrzymuje się produkt końcowy nie osiągający optymalnych właściwości fizycznych. W skrajnych przypadkach roztwór może być nawet bezużyteczny. W czwartym sposobie stosunkowo duża ilość użytego organicznego rozpuszczalnika często działa szkodliwie na podłoże przez zwiększenie lub często rozpuszczenie niektórych składników. Ponadto stosowanie tak stosunkowo dużych ilości rozpuszczalnika organicznego podnosi koszt produkcji i może spowodować ryzyko w produkcji. Wymienione trudności techniczne znanych sposobów usuwa sposób według wynalazku, wytwarzania mikroporowatych elastomerycznych błon, stanowiących warstwy licowe w zamiennikach skóry. Przed dokładnym opisaniem sposobu według wynalazku objaśnia się niektóre określenia używane w niniejszym opisie.

Włókno. Naturalne i syntetyczne materiały o odpowiedniej grubości, długości i innych wymiarach np. poliestrowe, akrylowe, poliamidowe, metakrylowe, winylowe, celulozowe, wełniane, jedwabne itp. Stosuje się również włókno szklane lecz korzystnie do wytwarzania kompozycji skóropodobnych stosuje się zwykle włókna organiczne, które mogą stanowić włókna poliamidowe np. włókna z poli (sześciometylenoadypinoamidu) (nylon 66) lub polikapronamidu (nylon 6), poliestrowe np. z politereftalanu etylenowego lub politereftalanu dwumetylocykloheksylowego, akrylowe, np. poliakrylonitrylowe, winylowe, np. z polichlonku wi-

nylu lub polialkoholu winylowego, celulozowe, np. włókna jedwabiu sztucznego i wełniane. Można również stosować mieszaniny dwóch lub więcej typów włókien. Pod użytym w opisie określeniem „włókno” rozumie się pakuły, włókno cięte, ciągłą nici oraz podobne postacie włókna. Można również stosować włókna w postaci ich przędzy. Włókno może być karbikowane lub poddane obróbce termicznej, lub niekarbikowane. Do wytworzenia różnych podłoży stosuje się na ogół włókna o grubości 0,5—6 dena, korzystnie 0,5—3 dena. Długość włókna wynosi korzystnie co najmniej 1,26 cm. Do wytworzenia podłoży ogólnie nadają się włókna o długości zwykle występującej we włókiennictwie, to jest do 7,6 cm i więcej.

Pod użytym określeniem „włókno” rozumie się produkt, którego długość jest co najmniej 500 razy większa od szerokości. Cecha ta odróżnia włókno od cząstek, które zwykle nie mają jednych wymiarów wyraźnie różnych od innych i często są kuliste.

Runo. Produkt otrzymany w wyniku procesu przerobu włókna na odpowiednim urządzeniu, np. przez zgrzeblenie, formowanie krzyżowe i pneumatyczne itp. Doskonałe podłoża otrzymuje się z izotropowych run uformowanych na urządzeniu pneumatycznym. Do wytworzenia podłoży można też stosować runo utworzone pneumatycznie razem z kierunkowymi materiałami, np. runem otrzymanym na zgrzeblarce, tkaninami tapicerskimi, przędzą osnowową itp. Stosuje się też ciągle izotropowe wyroby z nici.

Pianka. Materiały o niskim ciężarze właściwym, porowate, komórkowe, elastyczne, sprężyste. Do wytwarzania podłoży korzystnie stosuje się piankę poliuretanową. Można również stosować piankę lateksową, winylową, inne pianki o właściwościach podobnych do właściwości pianek poliuretanowych.

Włóknina. Produkt otrzymany przez połączenie runa i pianki, np. przez igłowanie runa z pianką. Korzystne są włókniny wielowarstwowe, w których występują co najmniej dwie warstwy runa.

Podłoże. Produkt utworzony przez impregnację włókniny elastomerem. Podłoże wielowarstwowe otrzymane przez impregnację elastomerem kilkunastu warstw włókniny. Określenie podłoża jest użyte w opisie w dwóch różnych znaczeniach. Zasadniczo podłożem nazywa się wszelką osnowę służącą do uformowania warstwy licowej. W szerszym znaczeniu podłożem nazywa się podłoże trójskładnikowe włókno-pianka-spoivo elastomeryczne.

Warstwa licowa. Określenie „warstwa licowa” używa się w opisie do określenia warstwy stanowiącej część ogólnej struktury materiału, która jest analogiczna do warstwy licowej skóry naturalnej. Warstwę licową można wytworzyć z elastomerów stosowanych do otrzymywania podłoży i podłoży wielowarstwowych.

Rozpuszczalnik. Ciecz używana do rozpuszczania polimeru, który można nanieść, wytrącić lub skoagulować w celu wytworzenia warstwy licowej.

„Nierozpuszczalnik”. Ciecz stosowana do wydzielenia polimeru z roztworu. Stanowić go może woda lub mieszanina zawierająca wodę, przy czym zwykle miesza się on dokładnie z rozpuszczalni-

kiem. Nie jest konieczne, aby polimer był całkowicie nierozpuszczalny w „nierozpuszczalniku”.

Ciecz zwilżająca. Jest to ciecz stosowana do zwilżania podłoża. Zwykle jest to ciecz identyczna z „nierozpuszczalnikiem”, chociaż nie zawsze. Winna ona mieć zasadniczo taką samą zdolność rozpuszczania polimeru i taką samą mieszalność z rozpuszczalnikiem jak i „nierozpuszczalnik”.

Wyżej podane definicje szczególnie są użyteczne przy charakteryzowaniu właściwie skóropodobnych produktów, które zgodnie z wynalazkiem można wytworzyć przez uformowanie błony elastomeru, jako warstwy licowej w górnej warstwie i nad powierzchnią włóknistego podłoża zawierającego przypadkowo ułożone włókna splecione i powiązane między sobą.

Przedmiotem wynalazku jest nowy, łatwy, ekonomiczny sposób formowania na odpowiednim podłożu warstwy licowej, przepuszczającej powietrze i parę wodną, który nie ma wyżej wymienionych wad znanych sposobów.

Sposób według wynalazku polega na tym, że podłoże zwilżone cieczą zwilżającą powleka się roztworem polimeru, a odwrotną stronę podłoża kontaktuje się ze źródłem cieczy zwilżającej. Ciecz ze zwilżonego podłoża dyfunduje do roztworu polimeru i wytrąca elastomer w postaci mikroporowatej błony całkowicie nie zawierającej makroporów.

W szczególnie korzystnym wykonaniu sposobu rozpuszczalnik stanowi dwumetyloformamid, a woda służy jednocześnie jako ciecz zwilżająca i nie rozpuszczająca. Stosuje się nie tylko czystą wodę, można stosować również mieszaniny dwumetyloformamidu i wody zarówno jako „nierozpuszczalnik”, jak i ciecz zwilżającą. Tak jak podano niżej można użyć też rozpuszczalniki organiczne o właściwościach rozpuszczania i mieszania się, podobnych do właściwości dwumetyloformamidu. Mieszaniny mogą zawierać około 10–90% wagowych wody. Szczególnie korzystną mieszaniną ze względu na otrzymane wyniki jest mieszanina wody i dwumetyloformamidu zawierająca do 30% wody.

Stwierdzono niespodziewanie, że samą wodę można stosować jako „nierozpuszczalnik”, chociaż znane próby stosowania samej wody nie dawały zadowalających produktów. Wprowadzenie czystej wody jako środka strącającego stanowi znaczny postęp w stosunku do wyżej opisanych znanych sposobów. Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że warstwa licowa jest uformowana w podłożu lub na podłożu, a nie jako warstwa laminarna na podłożu. Poprawia to wygląd produktu i polepsza właściwości fizyczne, zwłaszcza wytrzymałość na rozwarstwianie się. Według wynalazku przewiewną, przepuszczającą parę wodną polimeryczną warstwę licową, formuje się na podłożu produktu zastępującego skórę przez zwilżenie podłoża cieczą zwilżającą, powleczenie górnej powierzchni podłoża roztworem polimeru w rozpuszczalniku i następnie kontaktowanie dolnej powierzchni podłoża ze źródłem „nierozpuszczalnika”, który może być identyczny z cieczą zwilżającą i dyfuzję cieczy zwilżającej do roztworu powlekającego, znajdującego się na gór-

nej powierzchni podłoża aż do wytrącenia polimeru w postaci błony. W korzystnej odmianie sposobu powleczone zwilżone podłoże jest wprowadzane na porowaty transporter nasycony cieczą zwilżającą i kontaktującą ze źródłem dodatkowej cieczy zwilżającej lub innego nierozpuszczalnika. Podłoże i transporter utrzymuje się w kontakcie do przedyfundowania cieczy zwilżającej przez podłoże do wilgotnej warstwy w celu wytrącenia elastomeru.

Odpowiednie porowate transportery mogą być wybrane z całego szeregu znanych materiałów, np. filc wełniany, wzmocniony papier, pianka poliuretanowa lub pianka z innego polimeru itp. Przeprowadzenie sposobu nie jest uwarunkowane porowatością podłoża, co stanowi jego specjalną cechę.

Niektóre podłoża przydatne do otrzymywania produktów zastępujących skórę mogą być bardzo porowate i będą umożliwiać dyfuzję molekularną „nierozpuszczalnika” z wielką szybkością, przy której polimer będzie wytrącał się zbyt szybko i utworzą się makropory. Inne podłoża z kolei mają nieco mniejszą porowatość. W pierwszym przypadku stosuje się transportery, które nie tak łatwo oddają „nierozpuszczalnik”, a w drugim przypadku transportery, które utrzymują dłużej „nierozpuszczalnik”. Doświadczony fachowiec nie będzie miał trudności z doбором odpowiedniego nośnika. Można już łatwo wybrać odpowiedni nośnik na podstawie wstępnych obserwacji formowania błony polimeru.

Rysunek przedstawia schematycznie sposób przeprowadzania wynalazku. Na figurze podłoże 1, zwilżone wcześniej cieczą zwilżającą, prowadzi się z bębna zasilającego 2 pod pojemnikiem roztworu polimeru, z którego podłoże jest powlekane wilgotną błoną roztworu. Następnie podłoże jest prowadzone nad zasobnikiem kąpieli 4, gdzie styka się z transporterem 5, nasyconym „nierozpuszczalnikiem”, który dyfunduje do cieczy zwilżającej w wilgotnym podłożu, zastępując ciecz, która dyfundowała do roztworu warstwy powlekającej dla wytrącenia polimeru. Powleczone podłoże prowadzi się do układu regeneracyjnego gdzie wyżyma się nadmiar cieczy i odzyskuje się rozpuszczalnik. Następnie produkt myje się i suszy. Transporter 5 stanowi taśmę bez końca, przesuwana przez zasobnik kąpieli 4 za pomocą wałka napędowego 6, przez wałek prowadzący 11. Wałek prowadzący 8 stanowi z wałkiem 12 parę wałków wyżymających, przy czym w układzie tym „nierozpuszczalnik” ewentualnie zanieczyszczony cieczą zwilżającą i rozpuszczalnik mogą być wyciśnięte do pojemnika zbiorczego w celu ich odzyskania.

Elastomery, stosowane do formowania warstwy licowej, praktycznie może stanowić względnie duża ilość produktów, które można nabyć lub wytworzyć w znany sposób. Mogą to być te same elastomery, które stosowane do otrzymywania produktów wyżej wymienionymi czterema znanymi sposobami. Odpowiedni elastomer winien być wytrzymały, elastyczny, odporny na ścieranie, nie zdolny do płynięcia na zimno, odporny na rozpuszczalniki, zdolny do odkładania się w postaci

przepuszczającej powietrze mikroporowatej warstwy, o wskaźniku przepuszczalności pary wodnej takim samym, jak wskaźnik przepuszczalności naturalnej skóry.

W mikroporowatej błonie pory komórkowe winny być bardzo małe, zasadniczo nie powinny być widoczne nawet przy powiększeniu 100-krotnym. Pory komórkowe winny tworzyć układ połączeń, w którym znaczna część porów komórkowych łączy się z jedną lub dwoma sąsiednimi komórkami. Pory komórkowe łączą się ze sobą obiema powierzchniami. Wytrącony polimer może również mieć pewną ilość zamkniętych porów komórkowych.

Odpowiednią próbę potencjalnej możliwości elastomeru tworzenia błony lub warstwy licowej, stanowi próba wytrącenia elastomeru z roztworu przez dodanie „nierozpuszczalnika” mieszającego się z rozpuszczalnikiem. Zwykle w celu zbadania elastomeru roztwór elastomeru poliuretanowego w dwumetyloformamidzie, zawierający 20% elastomeru, traktuje się roztworem dwumetyloformamid-woda 70:30. Jeśli elastomer wytrąca się w postaci błony, to wskazuje, że elastomer ma odpowiedni rozrzut ciężaru cząsteczkowego, błona winna wyschnąć na jednorodną, nieprzezroczystą warstwę, która zachowuje swoją nieprzezroczystość. Uzyskanie przezroczystej błony wskazuje, że mikropory w błonie zamknęły się i struktura cząsteczkowa elastomeru nie jest odpowiednia do wytworzenia zadawalającej błony. Jeśli sucha, nieprzezroczysta błona wygląda na błonę o odpowiedniej jakości bada się ją następnie na przepuszczalność pary wodnej. Przepuszczalność pary wodnej można ustalić przez umieszczenie 10 ml wody w naczyniu z kołnierzem zwanym naczyniem Payne'a. Błonę umieszcza się nad naczyniem i zamocowuje się między okrągłym pierścieniem i kołnierzem naczynia, załadowane naczynie umieszcza się w desykatorze, nad bezwodnym chlorkiem wapnia, w stałej pokojowej temperaturze. Po 24 godzinach naczynie waży się w celu ustalenia ilości wody, która przeszła przez badaną błonę, a za tym dyfundowała z naczynia. Ilość ta jest podawana jako wskaźnik przepuszczalności pary wodnej. Próba, jest próbą standardową znaną jako oznaczenie przepuszczalności pary wodnej według Payne'a. Elastomery, przydatne do stosowania w sposób według wynalazku, winny tworzyć błonę o grubości 10 mls o ciężarze właściwym 0,016 g/cm³ i przepuszczalności pary wodnej wynoszącej 100—200 mg/cm²/24 godz.

Według tej samej próby można oznaczać przepuszczalność pary wodnej produktów zastępujących skórę wytworzonych według wynalazku. Należy podkreślić, że otrzymane wartości mogą być różne w zależności od tego, czy przy badaniu, warstwę licową próbki umieszcza się w kierunku przepływu wody, czy też w odwrotną stronę. Korzystnie stosuje się w wynalazku polimery poliuretanowe, znaną grupę elastomerów, otrzymywanych przez reakcję poliizocyjanianów i substancji zawierających aktywny wodór, np. poliestrów, zawierających dużo grup hydroksylowych w łańcuchu polimeru. Korzystne są związki dwuhydroksylowe.

W celu wytworzenia prepolimeru, zawierającego

końcowe grupy izocyjanatowe, poddaje się reakcji związek, zawierający końcowe grupy hydroksylowe z nadmiarem, w stosunku molowym, organicznego izocyjanianu. Następnie tak otrzymany prepolimer reaguje ze związkiem przedłużającym łańcuch, np. z wodą, związkami aminowymi, zawierającymi aktywny wodór, aminoalkoholami lub diolami, np. m-butandiolem, glikolem etylenowym, glikolem propylenowym itp. Odpowiednimi związkami przedłużającymi łańcuch są woda i hydrazyna, N-metylodwuaminopropylamina, dwumetylopiperydyna, 4-metylo-m-fenylendwuamina, dwuaminopiperazyna, etylenodwuamina. Można również stosować mieszaniny substancji przedłużających łańcuch. Prepolimer można wytworzyć najpierw przez zmieszanie molowego nadmiaru poliizocyjanianu z polimerem, zawierającym aktywny wodór i ogrzewanie mieszaniny w temperaturze 50—120°C. Można też poliizocyjanian poddać reakcji z molowym nadmiarem polimeru zawierającego aktywny wodór i następnie otrzymany produkt poddać reakcji z izocyjanianem. Przy wytwarzaniu prepolimeru można stosować izocyjaniany aromatyczne, alifatyczne lub cykloalifatyczne lub ich mieszaniny, np. 2,4-dwuiizocyjanian toluenu, 2,6-dwuiizocyjanian toluenu, dwuiizocyjanian m-fenylenu, 4,4'-dwuiizocyjanian dwufenylenu, 4,4'-dwuiizocyjanian/bis-fenylu/metanu, 1,3-dwuiizocyjanian 4-chlorofenylenu, 1,5-dwuiizocyjanian naftalenu, 1,4-dwuiizocyjanian czterometylenu, 1,6-dwuiizocyjanian sześciometylenu, 1,10-dwuiizocyjanian dekametyleny, 4,4'-dwuiizocyjanian/bis-cykloheksylo-/metanu, dwuiizocyjanian czterowodoronaftalenu. Korzystne są dwuiizocyjaniany arylenowe, to jest izocyjaniany, w których grupy izocyjanianowe są związane z pierścieniem aromatycznym. Na ogół reagują one znacznie łatwiej, niż dwuiizocyjaniany alkilenowe. Do wytwarzania prepolimerów jako polimery zawierające aktywny wodór stosuje się korzystnie etery polialkilenowe i estry glikoli ze względu na łatwą dostępność i ekonomiczność.

Najbardziej przydatnymi są polietery glikoli o ciężarze cząsteczkowym 300—5000, korzystnie 400—2000, np. polietery glikolu etylenowego, polietery glikolu propylenowego, polietery glikolu czterometylenowego, polietery glikolu sześciometylenowego, polietery glikolu oktametylenowego, polietery glikolu dekametylenowego i ich mieszaniny. Można też stosować poliglikole, zawierające kilka różnych rodników w łańcuchu cząsteczki, np. związek o wzorze $\text{OH}(\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{O})_n$, w którym n oznacza liczbę powyżej 1.

Poliestry glikoli stosowane razem z polietarami glikoli alkilenowych, można wytworzyć przez reakcję estrów halogenków kwasów z glikolami. Odpowiednimi glikolami są glikole polimetylenowe, np. glikol etylenowy, glikol propylenowy, glikol czterometylenowy, glikol dekametylenowy, podstawione glikole polimetylenowe, np. 2,2-dwumetylo-1,3-propaniol, cykliczne glikole, np. cykloheksandiol, glikole aromatyczne, np. glikol ksylilenowy. W przypadku wytwarzania produktu o maksymalnej elastyczności korzystnie stosuje się glikole alifatyczne. Glikole te reagują z alifatycznymi, cykloalifatycznymi lub aromatycznymi kwasami dwu-

karboksylowymi lub ich niższymi estrami alkilowymi, otrzymując pochodne do wytwarzania polimerów o względnie małym ciężarze cząsteczkowym, korzystnie o temperaturze topnienia poniżej 70°C i ciężarze cząsteczkowym, zbliżonym do ciężaru cząsteczkowego polieterów glikoli alkilowych. Odpowiednimi kwasami do wytworzenia poliesterów są np. kwas bursztynowy, adypinowy, sebacynowy, tereftalowy i sześciowodorotereftalowy i alkilowe oraz chlorowcowe pochodne tych kwasów.

Reakcję przedłużania łańcucha można prowadzić w temperaturze do 80°C, lecz zwykle prowadzi się w temperaturze zbliżonej do temperatury pokojowej, np. 25–35°C. W toku reakcji cząsteczki prepolimeru łączą się razem na zasadniczo liniowy polimer poliuretanowy o ciężarze cząsteczkowym zwykle wynoszącym co najmniej 5000, a czasem 300 000. Reakcję można prowadzić bez rozpuszczalnika w urządzeniu zaopatrzonym w intensywne mieszanie lub można przeprowadzić w jednorodnym roztworze. Ponieważ otrzymany polimer poliuretanowy ma elastyczność podobną do gumy, nazywany jest elastomerem, chociaż stopień elastyczności i sprężystość gumopodobna jest różna w różnych produktach i zależy od budowy chemicznej polimeru i wprowadzonych do niego substancji. Razem z wyżej opisanym poliuretanem można stosować polichlorek winylu. W przypadku wytworzenia elastycznego tworzywa na wierzchy obuwia lub podobne materiały z mieszaniny elastomeru poliuretanowego i polichloru winylu korzystnie wprowadza się więcej i powyżej 50% wagowych poliuretanu i mniej (poniżej 50% wagowych) polichloru winylu.

W celu poprawienia właściwości i wyglądu zewnętrznego gotowego produktu do roztworu elastomeru wprowadza się różne dodatki, np. stabilizatory, barwniki, plastyfikatory itp. Jak już podano stosuje się do otrzymania roztworu elastomeru dwumetyloformamid, ponieważ jest bardzo dobrym rozpuszczalnikiem polimeru, a jednocześnie miesza się z wodą, którą korzystnie stosuje się jako ciecz wytrącającą i koaguluującą. Ponadto można stosować inne rozpuszczalniki i ich mieszaniny. Odpowiednie mieszaniny rozpuszczalników, które można stosować z wodą stanowią dwumetyloformamid i keton metylowoetylowy w różnych proporcjach. Kryterium przydatności rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników, jest ich zdolność rozpuszczania elastomeru i przynajmniej częściowa zdolność mieszania się z nierozpuszczalnikiem i cieczą zwilżającą. Korzystnym nierozpuszczalnikiem i cieczą zwilżającą jest woda, ponieważ jest najtańsza. Można stosować inne ciecze nierozpuszczające, oraz ich mieszaniny z wodą, np. mieszaniny wody i alkoholu.

Korzystne jest, aby użyty rozpuszczalnik mieszał się z wodą lub mieszaninami zawierającymi wodę. W sposobie według wynalazku można stosować elastyczne włókniste podłoża, stosowane już w znanych sposobach do formowania błony elastomeru.

Korzystnymi podłożami wielowarstwowymi odpowiednimi do zastosowania w sposobie według wynalazku są trójskładnikowe zestawy pianka —

włókno — spoiwo. Wytwarza się je przez igłowanie runa z pianką w celu otrzymania włókniny. Następnie igłuje się tak otrzymaną włókninę z runem, które składa się z dwóch rodzajów włókna, przy czym jedno jest termoplastyczne i tak otrzymuje się włókninę wielowarstwową. Grubość włókien w górnym runie może być taka sama, jak w dolnym runie, lecz nigdy większa. Wielowarstwową włókninę poddaje się następnie obróbce ciśnieniowej w podwyższonej temperaturze, zwykle obróbkę prowadzi się w temperaturze 121–190°C pod ciśnieniem 0,35–7,0 atm w czasie od 20 sekund do 5 minut.

Spraszowaną włókninę wielowarstwową impregnuje się następnie roztworem elastomerycznego spoiwa, korzystnie elastomeru poliuretanowego i wypełniacz wytrąca się we włóknie. Wytrącanie można wykonać przez wprowadzenie impregnowanej włókniny do kąpieli, zawierającej ciecz mieszającą się z rozpuszczalnikiem roztworu, lecz nie rozpuszczającą polimeru. Elastomer w tym przypadku może stanowić jeden z elastomerów wyżej opisywanych, stosowanych do wytworzenia warstwy licowej. Tak otrzymane wielowarstwowe podłoże z wytrąconym spoiwem elastomerycznym suszy się i poddaje łagodnej obróbce cieplnej w temperaturze 149–176,6°C pod ciśnieniem 0,14–0,35 atm w ciągu 10–30 sekund. Tak utworzone wielowarstwowe podłoże jest szczególnie korzystne w sposobie według wynalazku. Określić go można jako przepuszczającą powietrze kompozycję warstw włóknistych, mającą gradient gęstości wzrastający od dołu do góry, składającą się z podstawowej włókniny, którą stanowi sieć splecionych i dowolnie ułożonych włókien w piance poliuretanowej z pustymi przestrzeniami między nimi, runa wierzchniego zawierającego dużą ilość dodatkowych włókien związanych razem i umieszczonych w różnych punktach, przy czym runo to jest mechanicznie związane z powierzchnią wymienionej włókniny, a grubość dodatkowych włókien nie jest większa od grubości włókien ułożonych dowolnie i ułożone są głównie w płaszczyźnie pionowej, z odstępami między nimi oraz miękkiego sprężystego wypełniacza elastomerycznego, który zasadniczo, lecz nie całkowicie wypełnia makropory i szczeliny. Wielowarstwowa włóknina zawiera 10–80% włókien i 20–90% pianki w stosunku do wagi ogólnej. Zawartość suchego spoiwa elastomerycznego w podłożu wynosi około 25–75% wagowych, zawartość pianki 10–60% wagowych i zawartość włókien 5–55%, w przeliczeniu na ogólną wagę kompozycji. Zwykle wierzchnie runo stanowi 10–25% wagowych wielowarstwowego podłoża. Zawartość włókien termoplastycznych w wierzchnim runie wynosi 15–50% wagowych w stosunku do ogólnej wagi włókien, których pozostałą część stanowią zwykle włókna handlowe o zwykłym rozrzucie grubości. Pod pojęciem włókna termoplastycznego rozumie się w opisie włókno mięknące odpowiednio przy obróbce termicznej i ciśnieniowej wyżej podanej z utworzeniem wiązania między sobą lub innymi włóknami.

Typowymi włóknami, odpowiadającymi tej definicji są włókna z polichloru winylu, np. Winyon,

włókna poliestrowe, np. Fortrel, akrylowe, olefinowe, metakrylowe, octanowe i trójoctanowe.

Jak już podano, korzystnymi piankami są pianki poliuretanowe, ponieważ można je łatwo nabyć, łatwo poddają się obróbce, są wytrzymałe i odporne na ścieranie. Wytwarza się je w znany sposób, przez reakcję między hydroksylowanymi poliestrami, poliestrami i podobnymi związkami z organicznymi polizocyjanianami, w obecności środka spieniającego, np. wody lub ciekłych chlorowcowanych węglowodorów.

Elastyczne poliuretany piankowe według ogólnej znanej terminologii w technice, stanowią pianki o wydłużeniu maksymalnym wynoszącym co najmniej 100% w temperaturze pokojowej i mające właściwość łatwej deformacji pod działaniem obciążenia. Typowe pianki, przydatne do praktycznego wykorzystania w sposób według wynalazku wykazują 25% ugięcia pod obciążeniem, przy czym pomiary wykonuje się na próbkach o grubości 5,08 cm w temperaturze 25°C, według ASTM nr 1 564—59 T.

Warstwa pianki winna mieć wytrzymałość na rozciąganie 0,33—2,3 kg/cm² i maksymalne wydłużenie 100—400% oraz wytrzymałość na rozdzielanie 0,1—0,5 kg/cm. Korzystnie pianki winny mieć około 10—40 porów komórkowych na 1 cm, ciężar właściwy 0,01—0,07 kg/cm³.

Elastyczne porowate poliuretany stosowane w sposób według wynalazku, otrzymuje się przez reakcję organicznego polizocyjanianu ze związkiem organicznym, zawierającym co najmniej dwa atomy wodoru reagujące z izocyjanianem. Korzystnie, związek zawierający co najmniej dwa reaktywne atomy wodoru winien mieć ciężar cząsteczkowy co najmniej 200. Stanowić go może polieter polialkililenowy, wytworzony przez polimeryzację glikolu alkilenowego z tlenkiem alkilenu.

Użytecznymi polieterami są glikol polietylenowy, glikol polipropylenowy, glikol policzterometylenowy, kopolimery glikolu i trioli, np. heksantriol-1,2,6 lub trójmetylopropan, kopolimery dwóch lub więcej tlenków, np. kopolimery tlenku etylenu i tlenku propylenu itp. Stanowić je mogą również poliestry, np. poliestry, wytworzone przez reakcję glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, glikolu czterometylenowego, heksantriolu trójmetylopropanu, ich polimery z kwasami dwukarboksylowymi, np. pochodzącymi z oleju rycynowego, kwasami tłuszczowymi, oleju talowego i innymi kwasami tłuszczowymi lub takimi kwasami dwukarboksylowymi jak kwas adypinowy, bursztynowy, maleinowy, ftalowy itp.

Użyteczne polizocyjaniany organiczne stanowią dwuizocyjaniany lub trójizocyjaniany arylenowe, dwuizocyjanian toluenu, dwuizocyjanian fenylenu, trójizocyjanian toluenu, dwuizocyjanian benzydyny, dwuizocyjanian mezytylenu, dwuizocyjanian durylenu, dwuizocyjanian naftalenu itp. polizocyjaniany alifatyczne, zwłaszcza dwuizocyjanian sześciometyleny, 4,4'-dwiizocyjanian bis-/cykloheksylo/-metanu, dwuizocyjanian dekametyleny itp. Korzystne polizocyjaniany stanowią dwuizocyjaniany arylenowe, a zwłaszcza znajdujące się w sprze-

daży mieszaniny 80 : 20 2,4-dwiizocyjanianu toluenu i 2,6-dwiizocyjanianu toluenu.

Porowate poliuretany otrzymuje się przez reakcję organicznego polizocyjanianu, zwłaszcza dwuizocyjanianu toluenu ze związkiem organicznym, zawierającym reaktywne atomy wodoru w obecności środka wydzielającego gaz. Środkiem wydzielającym gaz może być woda, która reaguje z izocyjanianem z wydzieleniem dwutlenku węgla lub może to być obojętna lotna ciecz lub gaz. Można wprowadzić też dodatkowe składniki, np. modyfikatory porowatości, emulgatory, barwniki itp.

Korzystne poliuretany porowate stanowią elastyczne porowate polieterowe lub poliestrowe poliuretany. Mogą one mieć budowę o otwartych lub zamkniętych porach. Określenie, otwarte pory, oznacza, że co najmniej 90% porów jest połączonych, a pozostałe są przedzielone membranami.

Poliuretany, o otwartych porach można wytworzyć, stosując odpowiedni sposób spieniania lub przez chemiczne, mechaniczne lub wybuchowe otwarcie porów w piance o zamkniętych porach. Po wytworzeniu pianki, na ogół w postaci kształtki formuje się z niej warstwy, stosowane w sposób według wynalazku za pomocą znanej techniki, np. przez cięcie, rozszczepianie lub rozdzielanie kształtki. Grubość warstwy może być bardzo różna w zależności od przewidywanego zastosowania. Przykładowo stosuje się płyty o grubości: na wierzchy obuwia grubość płyty wynosi zwykle 0,020—0,125 mm. Jako spoiwa lub syciwa w sposób według wynalazku stosuje się bardzo różne miękkie, sprężyste termoplastyczne lub termoutwardzalne materiały, np. poliuretany i kopolimery butadienu i akrylonitrylu. Zwłaszcza korzystne są elastomery poliuretanowe, otrzymane z różnych polieterów lub poliestrów przez reakcję z wielofunkcyjnymi izocyjanianami. Wytwarza się je znanyymi sposobami, przy stosowaniu takich samych chemikaliów wyjściowych, jak przy wytwarzaniu wyżej opisanej pianki poliuretanowej, lecz w warunkach, przy których nie tworzy się pianka. Mogą one zawierać różne związki powierzchniowo czynne, smarujące itp. Stanowią one znaną klasę polimerów, można je łatwo wybrać z produktów znajdujących się w handlu. Zwykle otrzymuje się je w roztworach w cieczach organicznych, np. w dwumetyloformamidzie. Według wynalazku w celu zwiększenia grubości warstwy licowej proces nakładania warstwy można powtórzyć kilka razy.

Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że warstwa licowa nie wytwarza się od razu w postaci oddzielnej pojedynczej warstwy, lecz raczej według sposobu każda wytrącona błonka, zwilżona wcześniej wytrąconą błonką, tworząc razem integralną całość.

Według korzystnej odmiany wynalazku, przynajmniej jedna z wilgotnych warstw odkładanych na podłożu, zawiera zdyspergowane cząstki.

Do roztworu elastomeru wprowadza się obojętne cząstki nieorganiczne lub organiczne, o różnej wielkości od 200 Å do 150 mikronów. Zawartość cząsteczek w roztworze waha się od 30 do 120 części wagowych na 100 części wagowych suchego elastomeru, przy czym elastomer może stanowić

jak jest podane, np. poliuretan lub mieszanina poliuretanu i polichlorku winylu. Korzystnie błony elastomeru zawierają 50—80 części wagowych obojętnych cząstek o średnich wymiarach 20—70 mikronów. Typowymi organicznymi lub nieorganicznymi cząstkami, które można stosować w sposób według wynalazku są węgiel drzewny, pył aluminiowy lub inne proszki metaliczne, pył skórzany, nylon, tlenki krzemu, np. dwutlenek krzemu, krzemiany, np. krzemian sodowoglinowy, krzemian magnezowoglinowy, tlenki wapnia i baru, np. boryt oraz talk. Produkty te o odpowiednim uziarnieniu są w handlu lub można je zakupić i poddać przemiałowi w celu uzyskania odpowiedniego uziarnienia.

Korzystnie stosuje się mikroporowate mikrokryształiczne, elastyczne cząstki, ponieważ zwiększają absorpcję wody i przepuszczalność pary wodnej w zawierającym je produkcie. Produkty, zawierające takie cząstki mają bardziej jednorodną strukturę porowatą warstwy licowej.

Mikrokryształiczne, mikroporowate, elastyczne cząstki celulozowe można wytworzyć przez kwaśną hydrolizę celulozy, następnie mechaniczne cięcie w zawieszinie wodnej i sączenie. Sposób otrzymywania takich cząstek jest opisany w *Industrial and Engineering Chemistry* tom 54, nr 9, strony 20—29, wrzesień 1962. W celu odróżnienia szczególnie korzystnych cząstek od innych cząstek, które można stosować według wynalazku, podawane są jako mikroporowate, mikrokryształiczne, sprężyste cząstki celulozowe. Znajdują się one w handlu pod nazwą Avicel f-my Food Machinery Corporation.

Można stosować również mikrokryształiczne kolageny, otrzymywane z jadalnego kolagenu bydłowego jako nierozpuszczalne w wodzie kwaśne sole. Stosuje się też krzemiany o podobnej mikrokryształiczności, np. uwodniony krzemian magnezu, otrzymany z włóknistego azbestu w postaci koloidalnych ukształtowanych w postaci pręcików submikronowych cząstek. Produkty te pod nazwami Avitene i Avibest są wyrobami f-my Food Machinery Corporation. Zasadniczą funkcją tych cząstek jest zaciemnienie „przeświłu” przez powłokę polimeru, przy którym włócznie są nierównomierne podłoża.

W przypadku, gdy całą warstwę licową otrzymuje się przez powtarzalne powlekanie dwa lub kilka razy i wytrącanie, często korzystnie jest stosować sposób, polegający na tym, że przenosi się na wilgotną powierzchnię podłoża jako wilgotną błonę o elastycznej powierzchni, którą może stanowić specjalnie traktowany papier lub błona z tworzywa sztucznego, np. polietylenowa lub polipropylenowa. Całość, którą stanowi podłoże, wilgotna błona i warstwa oddzielana, przepuszcza się przez wałki wyzymające, do odłożenia się elastomeru. Ułatwia to utworzenie równej powierzchni, służącej jako podłoże do następnego wytrącenia elastomeru. Po wytrąceniu elastomeru, przez wprowadzenie do kąpieli, zawierającej wodę lub przez dyfuzję „nierozpuszczalnika” przez nasyczone podłoże w sposób wyżej opisany, warstwę oddzielaną usuwa się. Typowe roztwory elastomerów stosowane do formowania warstwy licowej winny za-

wierać 2—45% wagowych elastomeru w stosunku do wagi roztworu i jak już wyżej podano 30—120 części wagowych obojętnych cząstek w stosunku do 100 części wagowych elastomeru.

Otrzymane produkty są bardzo użyteczne jako tworzywa zastępujące naturalną skórę, a ich grubość normalnie wynosi 20—100 ml. Grubość wykończonej warstwy licowej, stanowiącej górną powierzchnię, wynosi zwykle 5—33% ogólnej grubości produktu, to jest 5—20 ml. Jak już podano, warstwa licowa winna wchodzić nieco w podłoże. Podstawowym warunkiem uzyskania tej cechy jest nanoszenie roztworu elastomeru na wilgotne podłoże.

W tym przypadku, roztwór elastomeru dyfunduje nieco do podłoża, lecz nie głęboko, ponieważ ciecz zwilżająca ma taką samą zdolność rozpuszczania i mieszalność jak „nierozpuszczalnik”. Należy podkreślić, że utrzymuje się w podłożu taką ilość cieczy zwilżającej, przy której nie tworzy się warstwy powierzchniowej cieczy zwilżającej, która utrudniałaby dyfuzję elastomeru do podłoża.

Wynalazek jest objaśniony na przykładzie stosowania trójwarstwowych podłoży spoisto-pianka-tkanina. Można stosować również inne podłoża, np. opisane w opisach St. Zjedn. Am. nr nr 2 910 763, 2 978 785, 2 723 935, 3 067 483, 3 238 055 i 3 000 757. Niżej podano szereg przykładów, które objaśniają wynalazek, lecz go nie ograniczają.

Przykład I. Włókna o grubości 1,5 den i długości 3,8 cm składające się w 100% z włókien nylonu 66, ułożono ściśle na zgrzeblance i wytworzono runo o gramaturze około 100 g/m². Runo połączone z pianką poliuretanu poliestrowego o grubości 0,063 cm i o przybliżonym ciężarze właściwym 0,016 g/cm³ w sposób następujący: 92 igłowań na cm² od strony włókna, 48 igłowań o głębokości 11/16 in, 48 igłowań o głębokości 7/16 in. Otrzymaną włókninę, warstwę włóknistą skierowano na zewnątrz, złożono z innym oddzielnie przygotowanym runem o gramaturze 50 g/m², stanowiącym mieszaninę 2:1 włókien nylonu 66 o grubości 1,5 den i długości 3,8 cm oraz włókien poliestrowych o grubości 1,5 den i długości 3,8 cm, po czym, utrzymując warstwę włóknistą na zewnątrz, ponownie przepuszczono przez igłarkę. Ilość igłowań wynosiła 92/cm², w celu otrzymania wielowarstwowego podłoża. Otrzymane podłoże prasowano w prasie rotacyjnej w ciągu 2 minut, przy ciśnieniu 0,35 atm i jednocześnie warstwę włóknistą poddawano obróbce termicznej w temperaturze 157°C, w celu związania włókna estrowego z włóknem nylonowym. Następnie tak otrzymane podłoże, impregnowano roztworem poliuretanu poliestrowego w dwumetyloformamidzie o stężeniu 15% substancji stałej dozując tak, że ogólna ilość cieczy wynosiła 500% i przepuszczono przez wałki. Elastomer otrzymano przez reakcję estru glikolu etylenowego i kwasu adypinowego z dwuizocyjanianem, którego łańcuch przedłużono za pomocą p,p'-metylenodiuaniłiny. Produkt jest znany pod nazwą Helastic 1360. Impregnowaną trójwarstwową włókninę przepuszczono przez kąpiel wodną w celu wytrącenia elastomeru w trójwarstwowej włókninie. Naczynie do kąpieli wodnej zaopatrzono

w wałki, służące do przesuwania produktu w kąpieli. Produkt przemyto wodą, stosując kąpiel, podobnie w naczyniu zaopatrzonym w wałki i następnie wysuszone. Tak otrzymane wysuszone podłoże zanurzone do kąpieli wodnej. Zwilżony produkt wyżęto na wałkach dla uzyskania zwilżonego podłoża, nie mającego błonki powierzchniowej cieczy.

Roztwór poliuretanu poliestrowego w dwumetyloformamidzie o stężeniu 25% wagowych naniesiono za pomocą noża na powierzchnię otrzymując błonę o grubości około 30 mls. Dolną powierzchnię powleczonego podłoża zetknięto z porowatą taśmą bez końca, wykonaną z filcu wełnianego nasyconą wodą. Prawie natychmiast rozpoczęło się wytrącanie błony na powierzchni podłoża. Wytrącenie błony zakończyło się po kilku minutach, po czym podłoże powleczone błoną, przepuszczono przez wałki wyzymające i następnie przez pojemnik wody w celu wypłukania. Wypłukany produkt i wysuszony można stosować jako tworzywo zastępujące skórę naturalną.

Roztwór elastomeru stosowany do formowania warstwy licowej otrzymywano przez reakcję 74 części wagowych adypinianu etylenowego, zawierającego końcowe grupy hydroksylowe w ilości 1,5%, o ciężarze cząsteczkowym 2000, w temperaturze 100–110°C w ciągu 1 godziny, z 19,75 częściami wagowymi p,p'-diwizocycjanianu dwufenylometanu i następnie przez reakcję przedłużenia łańcucha w temperaturze 35°C w ciągu 1 godziny z 7,1 częściami wagowymi p,p'-diwianilinometanu w postaci 30% roztworu w dwumetyloformamidzie. Końcowy roztwór zawierał 25% wagowych elastomeru.

Przykład II. Folię polipropylenową powleczono za pomocą noża wilgotną błoną o grubości 4 mls o następującym składzie: 100 części wagowych elastomeru poliuretanowego z przykładu I (25% roztwór w dwumetyloformamidzie), 25 części wagowych dwumetyloformamidu, 0,15 części wagowej ciemnego tłuszczowego barwnika azowego, 16 części wagowych Avicelu technicznego, 1,5 części wagowej koloidalnej krzemionki Cab-O-Sil.

Wielowarstwowe podłoże opisane w przykładzie I zanurzone do wody i wyżęto między wałkami do ogólnej zawartości cieczy zwilżającej wynoszącej 60%. Powierzchnia wielowarstwowego podłoża nie zawiera błony powierzchniowej cieczy. Zwilżone podłoże laminowano powleczonym polipropylenem przepuszczając przez wałek. Tak otrzymany zestaw, wprowadzono do kąpieli wodnej na 4 minuty, w celu wytrącenia polimeru. Następnie folię polipropylenową usunięto. Otrzymany produkt wyżęto tak, że w stanie wilgotnym jego ciecz zwilżająca nie miała błony powierzchniowej i nałożono na powierzchnię mającą już osnowę warstwy licowej, wilgotną błonę grubości 5 mls o składzie stosowanym do wytwarzania warstwy licowej. Powlezione wielowarstwowe podłoże ułożono powleczoną stroną do góry na pianie poliuretanowej o otwartych porach zwilżonej wodą. Układ ten, który stanowiły powleczone podłoże, pianka i woda utrzymano w ciągu 10 minut do wytrącenia się elastomeru w postaci cienkiej błony, po czym produkt płukano wodą i wysuszone. Produkt stanowi

przepuszczający powietrze produkt o wyglądzie skóry. Warstwa licowa miała grubość wynoszącą 10 mls i w przekroju poprzecznym nie wykazywała makroporów. Powierzchnia była gładka i ładna. Wytrzymałość na zginanie według Balliego wynosiła powyżej 4000 zgł. Przepuszczalność pary 135 mg/cm²/24 godz. Takie same wyniki osiągnięto przy stosowaniu filcu wełnianego jako transportera zamiast pianki poliuretanowej. Oba produkty nadawały się na wierzchy obuwiowe.

Przykład III. Sposób według przykładu II powtórzono z tą różnicą, że stosowano jako „nierozpuszczalnik” ciecz zwilżającą mieszaninę dwumetyloformamidu i wody w stosunku wagowym 70:30. Właściwości otrzymanego produktu były takie same jak właściwości produktu według przykładu II.

Przykład IV. W sposób podany w przykładzie II, otrzymano produkty, podobne do produktów, otrzymanych według tego przykładu z tą różnicą, że roztwór, stosowany do formowania wilgotnej błony o grubości 35 mls jeszcze przed nanoszeniem w postaci wilgotnej błony na podłoże, przetworzono na koloidalną zawiesinę przez dodanie wody.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mikroporowatej warstwy licowej w tworzywie zastępującym skórę, **znamienny tym**, że nakłada się roztwór polimeru w rozpuszczalniku na górną powierzchnię podłoża, które jest zwilżone pierwszą cieczą mieszącą się z rozpuszczalnikiem polimeru i nie rozpuszczającą polimeru, stanowiącą dla niego nierozpuszczalnik, a odwrotną stronę czyli dolną powierzchnię pokrytego polimerem podłoża, kontaktuje się z porowatym nośnikiem zwilżonym drugą cieczą o takich samych własnościach mieszania się i rozpuszczania, jak pierwsza ciecz, czyli nierozpuszczalnik i pozostawia się w kontakcie aż do wytrącenia się polimeru.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik polimeru stosuje się dwumetyloformamid.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że jako pierwszą ciecz oraz drugą ciecz stosuje się mieszaninę dwumetyloformamid-woda zawierającą 10–90% wagowych wody.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że jako pierwszą ciecz i drugą ciecz stosuje się takie same mieszaniny zawierające 30% wagowych wody.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako pierwszą ciecz stosuje się wodę.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że jako drugą ciecz stosuje się wodę.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik polimeru stosuje się dwumetyloformamid, a jako pierwszą ciecz i drugą ciecz stosuje się wodę.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polimer stosuje się elastomer poliuretanowy.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako polimer stosuje się mieszaninę elastomeru poliuretanowego z polichlorkiem winylu.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór polimeru zawiera około 30–120% wago-

17

wych obojętnych cząstek w stosunku do 100 części wagowych suchego elastomeru, o wielkości 200 Å—500 mikronów.

18

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tym, że jako obojętne cząstki stosuje się mikroporowate mikrokryształiczne, sprężyste cząsteczki celulozowe.

