



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 10.I.1968 (P 124 623)

Pierwszeństwo: 11.I.1967 Wielka Brytania

Opublikowano: 30.XI.1973

Kl. 39b⁷,1/14

MKP C08j 1/14

UKD

Współtwórcy wynalazku: Victor Ralph Cunningham, David Leonard Boutle

Właściciel patentu: Porvair Limited, King's Lynn (Wielka Brytania)

Sposób wytwarzania elastycznego materiału przepuszczającego parę wodną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania giętkich materiałów płatowych przepuszczających parę wodną, a zwłaszcza materiałów podobnych do skóry.

Znany jest sposób wytwarzania giętkiego materiału płatowego przepuszczalnego dla pary wodnej, polegający na tym, że wytwarza się mieszaninę nośnika w postaci polimerycznego tworzywa sztucznego w rozpuszczalniku i stałego wypełniacza, który daje się usuwać, po czym mieszaninę tę formuje się, nadając jej odpowiedni kształt, a następnie traktuje środkiem koagulującym, który nie rozpuszcza materiału stanowiącego nośnik, ale który miesza się z wspomnianym rozpuszczalnikiem co najmniej w takim stopniu, że powoduje koagulowanie nośnika w postaci arkusza czy płata. Następnie usuwa się wypełniacz, traktując uformowaną mieszaninę tym samym środkiem koagulującym lub innym, który również nie rozpuszcza materiału nośnikowego, przy czym środek ten oraz czas jego działania dobiera się tak, aby zapewnić zasadniczo całkowite usunięcie wypełniacza. Jako materiał nośnikowy, to jest materiał pracujący w gotowym artykule, stosuje się tworzywo poliuretanowe, jako rozpuszczalnik stosuje się N,N-dwumetyloformamid, zaś chlorek sodowy jako wypełniacz. Jako pierwszy i ewentualnie drugi środek koagulujący stosuje się wodę. Znaczna część cząstek wypełniacza ma średnicę rzędu 7—25 mikronów. Stosunek wagowy wypełniacza

2

do materiału nośnikowego wynosi 0,5—6 części na 1 część, a zwłaszcza 3 lub więcej części na 1 część materiału nośnikowego.

Obecnie stwierdzono, że podobne materiały o lepszych właściwościach otrzymuje się przy stosunku wypełniacza do materiału nośnikowego mniejszym niż 3:1. W szczególności, w miarę wzrostu zawartości wypełniacza maleje odporność materiału na ścieranie i na rozdzielanie.

Z drugiej strony stwierdzono, że zmniejszenie tego stosunku poniżej pewnej wartości, zależnej od stosunku materiału nośnikowego do rozpuszczalnika, powoduje, że materiał ma inną budowę, którą można określić jako budowę „komórkową”. Materiał taki zawiera mikroporowatą ośnowę, mającą połączone ze sobą mikropory decydujące o przepuszczalności oraz wiele znacznie większych porów, zwanych makroporami. Makropory nie sięgają od jednej powierzchni płata materiału do drugiej, a wielkość ich jest taka, że są widzialne nieuzbrojonym okiem w przekroju materiału przy świetle dziennym. Materiały o normalnej budowie, którą można określić jako „niekomórkową” nie zawierają makroporów i ich budowa mikroporowata jest prawie zupełnie jednolita.

Ogólnie biorąc, budowa komórkowa jest słabsza i mniej zwarta niż budowa niekomórkowa, toteż przy wyrobie niektórych materiałów podobnych do skóry, przeznaczonych na przyszły obuwnicze, gdy pożądana jest większa wytrzymałość i odporność

mechaniczna, wskazane jest unikać budowy komórkowej. Materiały, w których stosunek wypełniacza do tworzywa nośnikowego oraz stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika jest niższy od podanego sposobu omówionego na wstępie, ale wyższy od tego, przy którym uzyskuje się budowę komórkową, mają szczególnie dobre właściwości, zwłaszcza odnośnie wytrzymałości, odporności na ścieranie i przepuszczalności pary wodnej.

Przy użyciu dostatecznie wytrzymałych i przepuszczających parę wodną materiałów mikroporowatych z syntetycznego tworzywa polimerycznego można w praktyce uniknąć stosowania podszewki względnie podkładu lub trwałego podłoża z tkaniny lub z materiału włóknistego, a pomimo tego materiał w postaci sztucznej skóry będzie miał dostateczną wytrzymałość. Daje to znaczne oszczędności oraz pozwala na uniknięcie pewnych wad, występujących przy stosowaniu trwałego podłoża włóknistego.

Sposób ten umożliwia również uniknięcie trudności, występujących w przypadku stosowania do wyrobu przyszw obuwia materiałów mających trwałe podłoże z tworzywa pilśniowego lub runowego, utworzonego z kilku warstw połączonych ze sobą przez zszywanie. Taki materiał rozciąga się bowiem nierównomiernie i nierówności te uwiadcniają się na jego powierzchni. Problem ten, określany nazwą „marszczenia”, nie występuje przy stosowaniu materiału wytwarzanego sposobem według wynalazku bez użycia trwałego podłoża.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych niedogodności przez zastosowanie zgodnie z wynalazkiem sposobu wytwarzania elastycznego materiału płatowego przepuszczającego parę wodną, polegającego na tym, że dającą się natryskiwać mieszaninę złożoną z roztworu elastycznego, termoplastycznego, elastomerycznego tworzywa, stanowiącego materiał nośnikowy w postaci warstewki, w rozpuszczalniku oraz z dającego się usuwać stałego wypełniacza, zmielonego tak, że tworzy cząstki o wymiarach mieszczących się w wąskich granicach, układa się w postaci ciągłej warstwy na czasowym podłożu, przylegającej do tego podłoża. Warstwę tę na podłożu traktuje się cieczą powodującą koagulację, a nie mającą właściwości rozpuszczania materiału nośnikowego, ale rozpuszczającą wypełniacz i mieszającą się z rozpuszczalnikiem materiału nośnikowego co najmniej w takim stopniu, że koaguluje ten materiał, z którego powstaje płat. Następnie płucze się otrzymany materiał cieczą koagulującą w celu zasadniczo całkowitego usunięcia rozpuszczalnika oraz wypełniacza, suszy wytworzony płat elastycznego materiału przepuszczającego parę wodną i odrywa od czasowego podłoża. Cechą charakterystyczną sposobu według wynalazku jest to, że wagowy stosunek wypełniacza do tworzywa nośnikowego i stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika w mieszaninie zawiera się w obszarze zamkniętym odpowiednią krzywą.

Wynalazek jest bliżej wyjaśniony na podstawie rysunku, na którym fig. 1 przedstawia wykres stosunku części wagowych tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika na osi odciętych, i odpowiednie

stosunki wypełniacza do tworzywa nośnikowego w częściach wagowych na osi rzędnych, fig. 2 — schemat przebiegu procesu wytwarzania pojedynczej warstwy materiału.

Plukanie materiału w celu usunięcia rozpuszczalnika i wypełniacza może odbywać się przez zwykłe zanurzenie materiału w cieczy koagulującej, albo przez kontynuowanie traktowania go cieczą, stosowaną w procesie koagulacji.

Materiał wytwarzany w ten sposób ma budowę podobną do wyżej opisanej budowy niekomórkowej, przy czym podobieństwo to można zwiększać przez odpowiedni dobór parametrów grubości warstwy, temperatury koagulacji oraz wielkości cząstek wypełniacza.

Jednakże niezależnie od tego, czy materiał zawiera makropory, również i inne jego właściwości mają znaczenie, na przykład dostateczna przepuszczalność pary wodnej, a zwłaszcza jego wytrzymałość, a szczególnie odporność na ścieranie i rozrywanie, a także łatwość obróbki.

W miarę wzrostu stosunku tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika lepkość wzrasta do punktu, w którym rozkładanie mieszaniny w postaci warstwy staje się trudne. Odwrotnie zaś, przy zbyt dużym zmniejszeniu tego stosunku wytrzymałość materiału maleje. Przy wyższym stosunku wypełniacza do nośnika, w granicach według wynalazku, przepuszczalność materiału jest zasadniczo dostateczna i decydującym czynnikiem jest tu wytrzymałość materiału. Stąd też jeżeli zwiększa się zawartość wypełniacza, wówczas należy też podwyższyć stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika. Z drugiej zaś strony, przy niższych proporcjach wypełniacza do tworzywa nośnikowego przepuszczalność może być dostateczna, a zagadnienie wytrzymałości nastęrcza mniej trudności, toteż przy zwiększeniu stosunku tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika można utrzymać należytą wytrzymałość materiału bez obawy, że makropory wystąpią w zakresie przekraczającym rozmiary, wynikające ze stosunku wypełniacza do tworzywa nośnikowego.

Uwzględniając wyżej podane rozważania, zgodnie z wynalazkiem stosunek wagowy wypełniacza do tworzywa nośnikowego oraz tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika utrzymuje się korzystnie w obszarze ograniczonym na fig. 1 krzywą R-S-T-U-R. Wskazane jest, aby stosunek części wagowych wypełniacza do tworzywa nośnikowego wynosił od 1,5 : 1 do 2,0 : 1, zaś stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika od 30 : 70 do 35 : 65. Korzystnie jest rozdrobnić wypełniacz tak, aby co najmniej 50% jego cząstek miała średnicę 4—20 mikronów. Przeciętna średnica tych cząstek może wynosić 10—14 mikronów, zwłaszcza 13 mikronów, przy czym typowe odchylenie od tej wielkości wynosi $\pm 4,5$ mikrona i w dalszym opisie określa się je jako $13 \pm 4,5$ mikrona.

Dokładny stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika i wypełniacza do tworzywa nośnikowego, przy którym występuje budowa komórkowa, zależy w pewnej mierze od wielkości cząstek wypełniacza i jeśli wielkość tę zmniejsza się, wówczas granice parametrów, przy których budowa taka występuje, ulegają ograniczeniu. Stwierdzono,

że przy określonej zawartości wypełniacza zmniejszenie wielkości jego cząstek powoduje wzrost przepuszczalności materiału, a przy tym wytrzymałość jego nie ulega wyraźnej zmianie.

Uważa się, że przy utrzymaniu omawianych stosunków w obszarze zakreślonym krzywą A-D-Q-K-A na fig. 1 można otrzymać materiał o budowie niekomórkowej, jeżeli średnica cząstek wypełniacza, mierzona podaną wyżej metodą, wynosi mniej niż 10 mikronów. Ponieważ jednak nie ma pewności, że w obszarze tym budowę taką uzyska się zawsze, przeto wskazane jest utrzymywać stosunki w obszarze zamkniętym krzywą A-K-L-M-A na fig. 1, gdyż wówczas budowę niekomórkową uzyskuje się przy szerszych granicach wielkości cząstek.

Jeżeli zawartość wilgoci w chlorku sodowym jest o wiele niższa niż 0,2–0,4%, na przykład niższa niż 0,05%, albo też jeżeli jest o wiele wyższa niż 0,5%, wówczas zwiększa się możliwość występowania makroporów. W związku z tym korzystnie jest utrzymywać zawartość wilgoci w wypełniaczu w granicach 0,2–0,4% w stosunku wagowym. Podobne wyniki uzyskuje się, gdy mielenie wraz z mieszaniem prowadzi się w otoczeniu o wilgotności względnej powyżej 50% w temperaturze 25°C, a mianowicie w miarę wzrostu wilgotności wzrasta tendencja do powstawania makroporów. Z tego względu, korzystnie jest prowadzić proces mielenia przy wilgotności względnej do około 50% w temperaturze 25°C. Mielenie powinno być bardzo staranne, aby chlorek sodowy tworzył w roztworze poliuretanu homogeniczną dyspersję, gdyż w przypadku niedostatecznego zmielenia wypełniacza tworzą się makropory.

Jeżeli omawiane wyżej stosunki mieszczą się w obszarze określonym krzywą R-S-T-U-R, wówczas prawdopodobieństwo powstawania makroporów jest znikome. Jednakże, gdy cząstki wypełniacza mają wymiary bliskie wyżej podanej dolnej granicy, wówczas wzrasta tendencja do wchłaniania wilgoci przez chlorek sodowy, toteż należy zastosować środki, aby utrzymać zawartość wilgoci w granicach 0,2–0,4%. Poza tym w celu uniknięcia makroporów trzeba stosować niską temperaturę koagulacji.

Korzystnie jest układać warstwę mieszaniny w jednym zabiegu roboczym, tak, aby wylugowany i wysuszony produkt miał grubość większą niż 1 mm, zwłaszcza 1,0–1,2 mm.

Jako tworzywo nośnikowe, to jest tworzywo robocze w gotowym materiale, korzystnie jest stosować poliuretany, wyprowadzone z poliestrów, polieterów lub polikaprolaktonów.

Jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid, sulfotlenek dwumetylu, N-metylopirolidon i dwumetyloacetamid. Dobór rozpuszczalnika zależy od rodzaju użytego tworzywa nośnikowego i najkorzystniej jest stosować dwumetyloformamid. Rozpuszczalnik ten może być rozcieńczony tańszymi rozpuszczalnikami, takimi jak na przykład toluen lub keton metyloetylowy, które aczkolwiek same nie rozpuszczają poliuretanu, to po zmieszaniu z dwumetyloformamidem nie mają charakteru nierozpuszczalników.

Jako tworzywo nośnikowe korzystnie nadaje się termoplastyczny, elastomeryczny poliuretan, otrzy-

many z poliestru przez reakcję z diolem i dwuizocyjanianem, a zwłaszcza taki, w którym poliester składa się z produktu kondensacji kwasu adypinowego i glikolu etylenowego, diol zawiera glikol 1,4-butylenowy, a dwuizocyjanian zawiera dwuizocyjanian 4,4'-dwumetyloetanu, przy czym izocyjanian jest użyty w niewielkim nadmiarze molowym. Część glikolu etylenowego może być zastąpiona glikolem 1,4-butylenowym.

Jako ciecz koagulującą korzystnie jest stosować wodę, a jako czasowe podłoże płat porowatego, syntetycznego tworzywa sztucznego na przykład otrzymany przez spiekanie sproszkowanego termoplastycznego polimeru. Jako ten ostatni nadaje się na przykład polietylen o dużym ciężarze właściwym. Takim odpowiednim podłożem jest materiał o grubości $1,7 \pm 0,1$ mm, o przepuszczalności 510 ± 112 litrów powietrza na 1 minutę pod ciśnieniem statycznym 203 mm słupa wody i o ciężarze wynoszącym około 13 g/dm². Przykładem takiego materiału jest tworzywo znane w handlu pod nazwą VYON. Jest to tworzywo wytwarzane w ten sposób, że na gładkiej powierzchni metalowej umieszcza się równomiernie warstwę sproszkowanego polietylenu Zieglera o dużej gęstości i ogrzewa się w piecu w celu spieczenia. Powierzchnia otrzymanego płata przylegająca do płyty metalowej jest gładsza od powierzchni przeciwległej i na tej gładziej powierzchni wytwarza się następnie warstwę według wynalazku.

Jako wypełniacz zgodnie z wynalazkiem stosuje się korzystnie chlorek sodu, jako tworzywo nośnikowe — tworzywo zawierające termoplastyczny, elastomeryczny poliuretan, otrzymany z poliestru przez reakcję z diolem i dwuizocyjanianem, a jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid. Mieszaninę wytwarza się przez rozpuszczenie poliuretanu w dwumetyloformamidzie, po czym z roztworem tym miesza się suchy chlorek sodu. Mieszanie to prowadzi się bez dostępu wilgoci, aż do otrzymania homogenicznej dyspersji. Zawartość wilgoci w chlorku sodu powinna być korzystnie w granicach 0,2–0,4% wagowych, a wilgotność względna otoczenia nie wyższa niż 50% w temperaturze 25°C. Taką mieszaninę nakłada się za pomocą noża na podłoże poruszane na walcu, przy czym warstwę nakłada się na podłoże pomiędzy raszpłą, korzystnie umieszczoną pionowo i płytą podłoża nachyloną przeciwnie do kierunku ruchu podłoża, przed raszpłą, patrząc w kierunku ruchu podłoża.

Proces koagulacji korzystnie jest prowadzić zanurzając warstwę tworzywa wraz z podłożem, powierzchnią pokrytą ku dołowi, w wodzie o temperaturze na przykład 20°C na okres tak długi, aż rozpuszczalnik zostanie wypłukany tak, że reszta jego pozostała ewentualnie w tworzywie będzie tak nieznaczna, że w czasie późniejszego ogrzewania nie spowoduje opadnięcia porowatej struktury. Następnie materiał poddaje się maglowaniu w cieczy koagulującej, ogrzewanej do temperatury około 60°C, przepływającej w przeciwnym kierunku do materiału. Ma to na celu wypłukanie wypełniacza.

Materiał o parametrach mieszczących się w obszarze ograniczonym krzywą A-K-L-M-A, a zwłaszcza krzywą R-S-T-U-R na fig. 1 ma wy-

magane właściwości, których nie posiadają materiały, zawierające więcej lub mniej wypełniacza. Ogólnie mówiąc, gdy zawartość wypełniacza wzrasta, wówczas budowa materiału staje się bardziej otwarta i jego przepuszczalność pary wodnej wzrasta, ale równocześnie maleje jego wytrzymałość i odporność mechaniczna. Jeżeli zaś zmniejsza się zawartość wypełniacza w materiale, wówczas w pewnej chwili osiąga się punkt, w którym budowa materiału staje się komórkowa, a to znów zmniejsza wytrzymałość i odporność na ścieranie, aczkolwiek w tym przypadku nie ma wyraźnego wzrostu przepuszczalności pary wodnej, a tylko maleje przepuszczalność wody.

Dolną granicą stosunku tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika w omówionym wyżej obszarze jest stosunek wynoszący około 27:75. Jeżeli stosunek ten zmniejsza się dalej, to znaczy gdy wzrasta zawartość rozpuszczalnika, wówczas skutek jest podobny do tego, jaki występuje przy zwiększaniu stosunku wypełniacza do tworzywa nośnikowego powyżej wartości 3:1 a mianowicie budowa staje się bardziej otwarta i słabsza.

Górną granicę omawianego stosunku określa praktyczna możliwość uzyskiwania mieszaniny dającej się natryskiwać tak, aby tworzyła ciągłą warstwę.

Niezależnie od parametrów takich, jak stężenie materiału nośnikowego, zawartość wypełniacza i wielkość cząsteczek wypełniacza, które mają decydujące znaczenie dla właściwości produktu, są też i inne parametry, których wpływ jest mniej wyraźny. Na przykład wielkość szczeliny przy nanoszeniu mieszaniny na czasowe podłoże decyduje nie tylko o grubości produktu, ale wpływa także na przepuszczalność i wytrzymałość produktu na rozierwanie. Ogólnie biorąc, w przypadku materiałów o budowie niekomórkowej wytrzymałość na ich rozrywanie wzrasta ze wzrostem wielkości szczeliny, a przepuszczalność równocześnie maleje.

Na fig. 2 główne etapy procesu są oznaczone liczbami 32 do 80. Poza tym są dwa etapy pomocnicze, a mianowicie mielenie chlorku sodu 20 na drobne cząstki oraz wytwarzanie podłoża 25. Podłoże stanowi płat porowatego, spieczonego polietylenu o dużej gęstości i jest wytworzone w postaci równej warstwy sproszkowanego polietylenu Zieglera o dużej gęstości na gładkim, metalowym przenośniku taśmowym, ogrzanej w piecu tak, aby cząstki uległy spieczeniu się, po czym warstwę tę chłodzi się i zdejmuje z taśmy. Powierzchnia otrzymanego płatu, która stykała się z gładką powierzchnią metalową, jest gładka niż powierzchnia przeciwległa. Mieszaninę nakłada się następnie na tę gładszą stronę podłoża.

Główna faza procesu polega na przygotowaniu podstawowej pasty, zawierającej roztwór poliestru, opartego na poliuretanie, w dwumetyloformamidzie, oraz silnie rozdrobniony chlorek sodowy. Operacje te wykonuje się w etapie 32 i 35. Z pasty podstawowej wytwarza się według wynalazku materiały, które nadają się szczególnie jako tworzywo do wyrobu sztucznej skóry. Według wynalazku, materiały te można pokrywać specjalnymi powłokami, lub też można je tylko wykańczać powierzchniowo.

W etapie 40, podstawową pastę nakłada się na

podłoże. Podłoże pokryte pastą utrzymuje się w stanie odpowiedniego naprężenia w ciągu całego etapu procesu i zanurza w wodzie o temperaturze na przykład 20°C, stroną pokrytą ku dołowi. Płucze się tak długo, aż poliuretan ulegnie całkowitemu strąceniu się z roztworu i usunie wszystkich dwumetyloformamid. Czynności te odbywają się w etapach 50 i 55. Pozostały chlorek sodu usuwa się przez ługowanie wodą ogrzaną do temperatury na przykład 60°C, po czym suszy się materiał z warstwą zwróconą ku górze, dbając o to, aby przy ogrzewaniu nie uszkodzić osnowy podłoża. Zwykle ogrzewa się w ciągu 20 minut w piecu o temperaturze 120°C. Czynności te wykonuje się w etapach 60 i 65. Po wysuszeniu zdejmuje się płat z podłoża w etapie 70, przy czym łatwiej jest zdejmować, gdy materiał jest jeszcze gorący. Na skutek tej operacji powierzchnia, która przylegała do podłoża staje się włóknistą, mięsistą.

Podłoże poddaje się następnie obróbce w celu uczynienia go zdatnym do ponownego użycia, po czym zwraca się je do fazy 25.

Wytworzony materiał sprawdza się następnie i bada w etapie 75 i jeżeli odpowiada stawianym wymaganiom, wówczas można go ewentualnie pokrywać dalszymi powłokami, jak wspomniano wyżej i/lub poddawać wykończeniu przez zraszanie dwumetyloformamidem i suszenie.

Zadowalające wyniki uzyskuje się, gdy większość cząstek ma średnicę 4—20 mikronów, a zwłaszcza $13 \pm 4,5$ mikrona. Cząstki w zawiesinie nie powinny zlepiać się, czemu zapobiega się poddając zawiesinę drganiom ultradźwiękowym, oczywiście tak, aby nie rozrywać poszczególnych cząstek, a tylko rozdzielać ewentualne aglomeraty. Rozdrabnianie prowadzi się zwracając do urządzenia rozdrabniającego te cząstki, które jako zbyt grube są oddzielane w klasyfikatorze. Zazwyczaj około 50% całkowitej masy zwraca się do ponownego rozdrobnienia. Jako rozdrabniacz można stosować urządzenie zawierające dwie współosiowe tarcze, obracające się z różną prędkością i w przeciwnych kierunkach, przy czym każda z tych tarcz ma współśrodkowe pierścienie występow wystających z powierzchni tarczy i leżących pomiędzy pierścieniami występow drugiej tarczy.

Rozdrabnianiu poddaje się kryształy chlorku sodu o zawartości wilgoci nie większej niż 0,2—0,4% wagowych, z dodatkiem 0,4—0,7% wagowych środka zapobiegającego spiekaniu się, na przykład strącanego krzemianu wapnia, o przeciętnej średnicy cząstek 0,55 mikrona, na przykład środka znanego w handlu pod nazwą Microcal 160. Zmielony chlorek sodu magazynuje się w szczelnych naczyniach w takich warunkach, aby zawartość wilgoci utrzymywała się w granicach 0,2—0,4% wagowych.

W etapie 25 wytwarza się podłoże. Czasowe podłoże stanowi płat porowatego tworzywa sztucznego, utworzony przez układanie na gładkiej, metalowej powierzchni równomiernej warstwy polietylenu Zieglera o wysokiej gęstości i wprowadzenie do odpowiednio ogrzanego pieca w celu spieczenia cząstek. Powierzchnia otrzymanego płata stykająca się z metalem jest gładka od powierzchni przeciwległej i na tej (gładkiej) gładziej stronie płata wytwarza się następnie warstwę mieszaniny. Płat ten

ma szerokość 56 cm, grubość $1,7 \pm 0,1$ mm, ma przepuszczalność 510 ± 112 litrów powietrza na 1 minutę pod ciśnieniem statycznym 203 mm słupa wody i jego ciężar wynosi około 13 g/dm^2 .

Przygotowanie podstawowej pasty następuje w etapie 30—36. Nośnik, z którego wytwarza się materiał podobny do skóry, mający postać giętkich płatów przepuszczających parę wodną, wytwarza się z poliestru opartego na poliuretanie w następujący sposób.

Tworzywo wyjściowe jest liniowym poliestrem zawierającym grupy wodorotlenowe, otrzymanym z kwasu adypinowego i glikolu etylenowego. Jego ciężar cząsteczkowy wynosi około 2000, liczba wodorotlenowa około 50, liczba kwasowa — 1. Poliestr ten w ilości 1000 g ogrzewa się do temperatury około 120°C , z 90 g glikolu 1,4-butylenowego, przy czym oba te reagenty uprzednio suszy się. Do ogrzanej mieszaniny dodaje się przy silnym mieszaniu 400 g stałego dwuizocyjanianu 4,4'-dwufenylometanu i kontynuuje mieszanie aż do rozpuszczenia się stałego składnika, przy czym temperatura dochodzi do około 100°C . Po upływie około 2 minut ciecz wylewa się na płyty ogrzane do temperatury $110^\circ\text{—}130^\circ\text{C}$ i po upływie 10 minut zrywa masę z płyt, pozostawia do ostygnięcia do temperatury pokojowej, a następnie granuluje w znany sposób. Materiał ten ma w skali A według Shore'a twardość 98 w temperaturze 25°C . Roztwór 10% wagowych tego materiału w dwumetyloformamidzie ma lepkość 15—30 Cp. w temp. 25°C . Zamiast części glikolu etylenowego można stosować glikol 1,4-butylenowy i wówczas podstawowy poliestr jest kopolimerem dwóch dioli. Można także dodawać do materiału znane utrwalcze.

W etapie 32 przygotowuje się roztwór o składzie 3 części wagowych podanego wyżej polimeru w 7 częściach wagowych bezwodnego dwumetyloformamidu, zawierającego mniej niż 0,01% wilgoci. Miesza się w mieszalniku o dużej sile ścinającej, na przykład w mieszalniku Silverson'a, przy czym należy utrzymywać temperaturę niższą niż 40°C , aby uniknąć rozkładania poliuretanu. Otrzymany roztwór przechowuje się w atmosferze pozbawionej wilgoci. Należy przy tym zastosować środki ostrożności, gdyż pary dwumetyloformamidu są trujące i higroskopijne. Mieszanie należy prowadzić w zamkniętych pomieszczeniach o niskiej wilgotności, korzystnie o wilgotności względnej, w temperaturze 25°C , poniżej 50%.

Przygotowywanie pasty w etapie 35 odbywa się w ten sposób, że 100 części wagowych przesączonego roztworu umieszcza się w mieszadle łopatkowym, dodaje 53,4 części wagowych chlorku sodowego, przesianego przez sito wibracyjne 60 według brytyjskiej skali sitowej, pochodzącego z zamkniętych szczelnie opakowań, zabezpieczonego przed wilgocią. Po wymieszaniu masę przepuszcza się przez trójwałcówkę Torrance'a w celu otrzymania równomiernej dyspersji. Po dwukrotnym przepuszczeniu przez trójwałcówkę otrzymuje się dyspersję, która badana za pomocą przyrządu Hegmana daje wynik 6,5—7, co oznacza, że nie zawiera cząstek o średnicy większej niż 14 mikronów. Zawieszoną podstawową pastę przechowuje się bez dostępu

wilgoci. Skład tej pasty jest podany w poniższym przykładzie.

Przykład I. 30 części wagowych poliuretanu o lepkości 13—50 Cp w temperaturze 25°C , 53,4 części wagowych chlorku sodowego o przeciętnej średnicy cząstek $13 \pm 4,5$ mikrona, 70 części wagowych dwumetyloformamidu. Pasta ta ma w temperaturze 25°C lepkość rzędu $1,5 \times 10^6$ Cp.

Formowanie pasty w etapie 40 odbywa się w ten sposób, że przechowywane w suchym pomieszczeniu podłoże przepuszcza się po stalowym walcu o średnicy 45 cm pod ostrzem raszpli i dalej pod wałkiem przewodniczym wprowadza się do zbiornika koagulacyjnego. Pastę podstawową miesza się w celu uniknięcia osadzonego chlorku sodu i odpowietrza pod zmniejszonym ciśnieniem w mieszalniku, a następnie doprowadza się na podłoże obok raszpli. Raszpla jest umieszczona tak, aby między jej ostrzem i podłożem powstawała warstwa wilgotnej pasty o grubości 2,3 mm i szerokości 45,7 cm. Po wysuszeniu warstwa ta ma grubość 1,2 mm i ciężar jej wynosi $0,7 \text{ g/cm}^2$.

Koagulowanie warstwy w etapie 50 odbywa się w ten sposób, że podłoże pokryte masą podstawową wchodzi do zbiornika koagulacyjnego pod wałkiem przewodniczym. W zbiorniku, wzdłuż jego bocznych ścian są wykonane poziome kanały, po których ślizgają się brzożki podłoża, nie pokryte masą. Podłoże wynurza się ze zbiornika po wałku przewodniczym i przez urządzenie nawijające, napędzane ze stałą prędkością za pomocą silnika o zmiennej liczbie obrotów. W urządzeniu tym zwija się podłoże z warstwą w rolę. Prędkość doprowadzenia podłoża z warstwą masy wynosi 11 cm/minutę, a temperatura wody w zbiorniku wynosi 20°C , przy czym należy podkreślić, że strona podłoża pokryta masą jest skierowana ku dołowi. Warstwę tę zanurza się w wodzie w ciągu około 1/2 minuty od czasu jej wytworzenia. Wprowadzanie do wody powinno odbywać się możliwie ostrożnie, aby uniknąć powstawania pofałdowań na powierzchni warstwy. Bezpośrednio przed zanurzeniem warstwy w wodzie można ją ewentualnie zraszać rozpyloną wodą. Kanały przewodnicze i urządzenie naprężające utrzymują podłoże na głębokości około 5 cm pod powierzchnią wody. Z obu końców zbiornika wprowadza się doń świeżą wodę i za pomocą odpływu w środku zbiornika utrzymuje się stały poziom wody w zbiorniku. Woda w zbiorniku jest utrzymywana w temperaturze 20°C , przy czym obok dna zbiornika jest umieszczony płaszcz parowy, a na powierzchni wody pływają kule ze sztucznego tworzywa.

Materiał prowadzi się przez zbiornik o długości 18 m i całkowity czas zanurzenia wynosi 45 minut. Czas ten jest dostateczny do stwardnienia mikroporowatego poliuretanu, który wytrąca się z roztworu. Zwrócenie materiału warstwą masy ku dołowi ma na celu zapobiec przedostawaniu się powietrza z podłoża poprzez warstwę masy na powierzchnię wody, co powodowałoby powstawanie pęcherzyków lub makroporów. Podczas procesu strącania warstwa poliuretanu kurczy się, ale podłoże jest naprężone, toteż marszczenie się czy kur-

czenie wszerek czy wzdłuż nie występuje w stopniu szkodliwym.

W etapie 55 odbywa się wymywanie dwumetyloformamidu. Materiał zwinięty na wałku przenosi się do zbiornika z zimną wodą i umieszcza w nim tak, aby materiał był lekko rozluźniony. Materiał utrzymuje się na wodzie tak długo, aż dwumetyloformamid zostanie wypłukany z masy w takim stopniu, że pozostała ilość nie może powodować opadania porowatej struktury masy podczas jej ogrzewania. Zazwyczaj wymywanie to trwa około 2 godzin.

Wymywanie chlorku sodu w etapie 60 prowadzi się w ten sposób, że materiał przeprowadza się przez urządzenie maglujące, o obciążeniu około 130 KG, przez szereg zbiorników do wymywania tak umieszczonych, że woda przepływa w przeciwnym kierunku do materiału. Zabieg ten trwa około 4 godzin, temperatura wody wynosi 60°C.

Suszenie materiału w etapie 65 odbywa się przez prowadzenie wilgotnego materiału, stroną pokrytą masą zwróconą ku górze, przez piec o temperaturze 120°C w ciągu 20 minut. Jeżeli materiał zawiera jeszcze resztki soli, to osiada ona raczej na podłożu, a nie w warstwie masy, toteż nie stanowi przeszkody w fazie 80 spryskiwania materiału rozpuszczalnikami. Suszenie w temperaturze 120°C w podanym wyżej czasie nie powoduje ściągania się podłoża.

Zdejmowanie materiału z podłoża odbywa się w etapie 70. Materiał oddziela się od podłoża, nawija na wałek obcinając brzegi za pomocą noży. Nawijanie prowadzi się ze stałą prędkością, stosując uchwyty cierne, aby uniknąć zbędnego rozciągania materiału. Podłoże zwraca się do ponownego użytku, a materiał poddaje sprawdzaniu i badaniu w etapie 75, po czym można na nim wytwarzać dalsze powłoki i/lub wykończać przez zraszanie, jak wyżej wspomniano.

Po zroszeniu go rozpuszczalnikami, materiał otrzymany sposobem według wynalazku ma wygląd licowej skóry cielejącej o wysokiej jakości i może być użyty jako materiał zastępujący taką skórę, na przykład do wyrobu przyszw obuwi męskiego. Badanie fotomikrograficzne tego materiału wykazuje, że ma on drobne pory połączone ze sobą.

Przykład II. Postępując w sposób opisany w przykładzie I, lecz stosując temperaturę koagulacji 40°C, wytwarza się materiał płatowy, który po wysuszeniu ma grubość 1,2 mm i wykazuje budowę niekomórkową. Przepuszczalność pary wodnej mierzona metodą desykcji wynosi 4000 g/m²/24 godziny. Materiał ten jest odporny na ścieranie.

Wspomnianą wyżej metodę desykcji stosuje się w temperaturze 38°C przy nominalnej wilgotności względnej wynoszącej 100%.

W przykładach III—XXII postępując w sposób opisany w przykładzie I wytwarza się materiały o niżej podanym składzie.

Przykłady te są uwidocznione na fig. 1, przy czym materiały o budowie komórkowej są zaznaczone kółkami, a o budowie niekomórkowej krzyżkami.

Materiał wytwarzany sposobem według wynalazku

lazu może być lakierowany, a także może być pokrywany jedną lub kilkoma powłokami za pomocą znanych metod, a następnie wykańczany i/lub lakierowany.

Przykład	Stosunek wypełniacza do tworzywa nośnikowego	Stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika
III	1 : 1	37,5 : 62,5
IV	1,2 : 1	35 : 65
V	1,4 : 1	35 : 65
VI	1,5 : 1	35 : 65
VII	1,6 : 1	35 : 65
VIII	1,78 : 1	35 : 65
IX	2,0 : 1	35 : 65
X	1,5 : 1	32,5 : 67,5
XI	2,0 : 1	32,5 : 67,5
XII	2,0 : 1	30,6 : 69,4
XIII	1,5 : 1	30 : 70
XIV	2,0 : 1	30 : 70
XV	0,5 : 1	37,5 : 62,5
XVI	0,5 : 1	35 : 65
XVII	0,8 : 1	35 : 65
XVIII	0,5 : 1	32,5 : 67,5
XIX	1,0 : 1	32,5 : 67,5
XX	0,5 : 1	30 : 70
XXI	1,0 : 1	30 : 70
XXII	1,5 : 1	25 : 75

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznego materiału przepuszczającego parę wodną, polegający na tym, że wytwarza się mieszaninę tworzywa nośnikowego w postaci tworzącego warstwę, elastycznego, termoplastycznego, elastomerycznego, polimerycznego tworzywa sztucznego, rozpuszczonego w rozpuszczalniku i równomiernie wymieszanego z tym roztworem, stałego, rozdrobnionego wypełniacza, którego wielkość cząstek jest zawarta w wąskich granicach, a z mieszaniny tej wytwarza się ciągłą warstwę na czasowym podłożu, do którego warstwa ta przylega, po czym warstwę tę na podłożu traktuje się cieczą powodującą koagulację, nie będącą rozpuszczalnikiem tworzywa nośnikowego, ale rozpuszczającą wypełniacz i mieszającą się z rozpuszczalnikiem tworzywa nośnikowego co najmniej w takim stopniu, aby powodować koagulację tworzywa nośnikowego, a następnie zasadniczo wszystkich rozpuszczalnik i wypełniacz usuwa się z materiału przez wymywanie cieczą koagulującą, suszy otrzymany płat elastycznego materiału przepuszczającego wodę i zdziera ten materiał z podłoża, **znamienny tym**, że stosunek części wagowych wypełniacza do tworzywa nośnikowego i stosunek tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika w mieszaninie mieszczą się w obszarze zamkniętym krzywą (A-K-L-M-A) powyżej linii (A-K) przedstawioną na fig. 1.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w mieszaninie stosunek części wagowych wypeł-

niacza do tworzywa nośnikowego i tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika mieszczą się w obszarze zamkniętym krzywą (R-S-T-U-R) przedstawioną na fig. 1.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosunek części wagowych wypełniacza do tworzywa nośnikowego jest rzędu od 1,5:1 do 2,0:1, a stosunek części wagowych tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika jest rzędu od 30:70 do 35:65.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że stosuje się wypełniacz zmielony, przy czym więcej niż 50% jego cząstek ma średnicę 4—20 mikronów.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się wypełniacz, którego cząstki mają średnicę 10—14 mikronów.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że mieszaninę tworzącą warstwę nakłada się w czasie jednego zabiegu tak, aby uzyskać porowaty materiał, którego grubość po wyługowaniu i wysuszeniu jest większa niż 1 mm.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że wytwarza się warstwę o grubości 1,0—1,2 mm.

8. Sposób według zastrz. 1—7, **znamienny tym**, że jako polimer stosuje się termoplastyczny, elastomeryczny poliuretan, otrzymany przez reakcję poliestru z diolem i dwuizocyjanianem, jako rozpuszczalnik polimeru stosuje się mieszającą się z wodą polarny rozpuszczalnik organiczny, a wypełniacz ma cząstki o przeciętnej średnicy 10—14 mikronów, przy czym stosunek części wagowych tworzywa nośnikowego do rozpuszczalnika wynosi w mieszaninie około 30:70, a stosunek części wagowych dającego się usuwać wypełniacza do tworzywa nośnikowego wynosi około 1,78:1.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się dwumetyloformamid, jako wypełniacz chlorek sodowy i warstwę mieszaniny wytwarza się tak, że po wysuszeniu płat otrzymanego materiału ma grubość około 1,2 mm, przy czym proces koagulacji prowadzi się za pomocą wody.

10. Sposób według zastrz. 1—9, **znamienny tym**, że jako czasowe podłoże stosuje się płat porowatego tworzywa syntetycznego.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że czasowe podłoże wytwarza się przez spiekanie sproszkowanego, termoplastycznego polimeru.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że jako termoplastyczny polimer stosuje się polietylen o wysokiej gęstości.

13. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się podłoże o grubości $1,7 \pm 0,1$ mm, o przepuszczalności pary wodnej 510 ± 112 litrów powietrza na minutę pod ciśnieniem statycznym 203 mm słupa wody i o ciężarze około 13 g/dm².

14. Sposób według zastrz. 1—13, **znamienny tym**, że jako wypełniacz stosuje się chlorek sodowy, tworzywo nośnikowe zawierające termoplastyczny, elastomeryczny poliuretan, wytworzony przez reakcję poliestru z diolem i dwuizocyjanianem, rozpuszczalnik zawierający dwumetyloformamid i mieszaninę wytwarza się przez rozpuszczenie poliuretanu w dwumetyloformamidzie i zmieleniu chlorku sodowego z tym roztworem w warunkach niskiej wilgotności tak, aby otrzymać homogeniczną dyspersję.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że stosuje się chlorek sodowy o zawartości wilgoci 0,2—0,4% wagowych i proces mielenia prowadzi się w otoczeniu o wilgotności względnej w temperaturze 25°C, nie wyższej niż 50%.

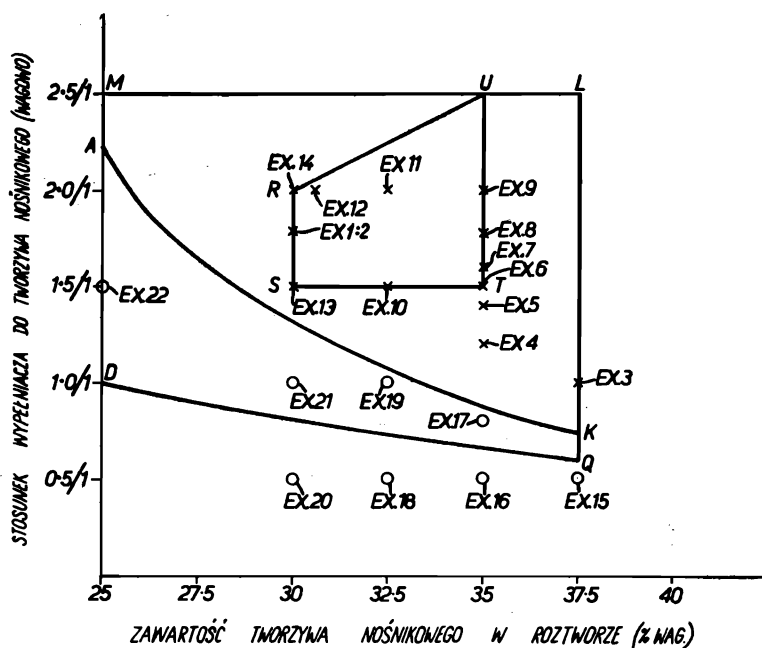


Fig. 1.

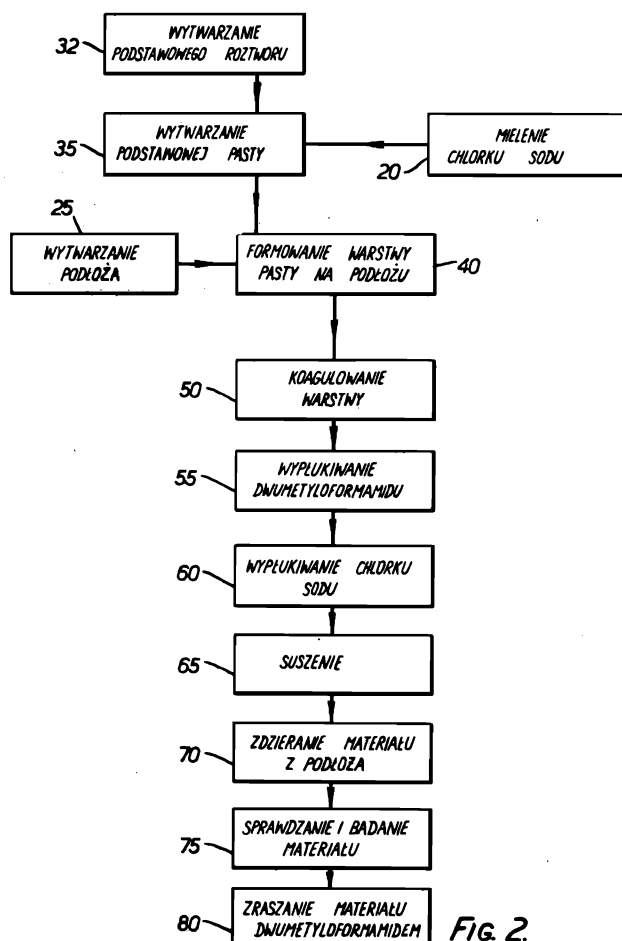


Fig. 2.