



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.03.1971 (P. 146794)

Pierwszeństwo: 12.03.1970 Wielka Brytania

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1977

MKP D06n 3/14

Int. Cl.²

D06N 3/14

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Porvair Limited King's Lynn, Norfolk (Wielka Brytania)

**Sposób wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej tworzywa
o błyszczącej powierzchni**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania przepuszczającego parę wodną, elastycznego tworzywa w arkuszach o powierzchni gładkiej, połyskującej lub mającej wytłoczone wzory, a zwłaszcza sposób końcowej obróbki elastycznego tworzywa, które może mieć mikroporowate warstwy zewnętrzne bardzo cienkie, np. o grubości nie większej niż 100 mikronów, ale korzystnie o grubości większej, wynoszącej np. 0,1 lub 0,2 mm, a nawet 0,5 mm lub więcej. Warstwy te mogą przylegać lub być wzmocnione trwałymi podłożami włóknistymi, takimi jak nasycony elastomerycznym polimerem igłowany filc, znany np. z brytyjskiego opisu patentowego nr 914713. Sposób według wynalazku można też stosować do termoplastycznych powłok wytwarzanych na materiałach pochodzenia naturalnego, takich jak surowe skóry zwierzęce, które pomimo niektórych cech korzystnych mają powierzchnię o nieodpowiednim wyglądzie. Najodpowiedniejsze jednak do obróbki sposobem według wynalazku są te materiały, które na całej grubości są mikroporowate i ich elastyczność nie jest ograniczona przez włókniste wzmocnienia.

Szczególnie duże zapotrzebowanie na tak wykonane tworzywa istnieje w przemyśle obuwniczym. Stosowane materiały na wierzchy obuwia winny mieć takie wykończenie, aby nie ulegało ono uszkodzeniu podczas procesów stosowanych przy wytwarzaniu obuwia. Dotyczy to zwłaszcza tak ważnego etapu utrwalania na gorąco, w którym wyrób

2

ogrzewa się suchym lub wilgotnym powietrzem, aby spowodować utrwalenie się kształtu obuwia. Stwierdzono, że na tym etapie niektóre wykończenia wierzchów obuwia ulegają uszkodzeniu.

5 Przy wytwarzaniu obuwia często pożądane jest stosowanie materiałów na wierzchy, które charakteryzują się błyszczącym wykończeniem, ale są przepuszczalne dla pary wodnej. Materiały takie można otrzymać za pomocą prasowania na gorąco 10 powierzchni pokrytych cienkimi, np. o grubości 0,025 mm, foliami poliestrowymi, z których po ochłodzeniu zdziera się folię. Stwierdzono jednakże, że przy takim sposobie postępowania nie uzyskuje się odpowiedniego stopnia połysku na powierzchni 15 a ponadto, co jest znacznie ważniejsze, jeżeli obuwie, którego wierzchy wykonane są z takiego materiału poddaje się procesowi utrwalania na gorąco, jeszcze bardziej traci połysk, tak, że staje się prawie bez połysku.

20 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania materiału przepuszczalnego dla pary wodnej o ulepszonym połysku, który ponadto, po utrwalaniu kształtu obuwia na gorąco, zachowuje swój połysk.

Zaobserwowano, że jeżeli na powierzchnię materiału rozpyli się najpierw drobną mgłą rozpuszczalnika tworzywa poliuretanowego i zwilżoną 25 powierzchnię niezwłocznie ogrzeje strumieniem ciepłego powietrza, powodując usunięcie rozpuszczalnika, wówczas powierzchnia tej można nadać 30 silny połysk, który pozostaje po ogrzaniu materiału,

przy czym materiał taki zachowuje w znacznym stopniu zdolność przepuszczania pary wodnej.

Postępując sposobem według wynalazku otrzymuje się elastyczny i przepuszczający parę wodną materiał w arkuszach, charakteryzujący się zwartą warstwą powierzchniową, której średnia wartość połysku, oznaczona niżej opisanym sposobem, wynosi co najmniej 75—80, a korzystnie 90—100 i procentowa utrata połysku podczas opisanej poniżej dziesięciominutowej próby wynosi nie więcej niż 25—20%, a korzystnie nie więcej niż 10—5%, zaś przepuszczalność pary wodnej tworzywa, oznaczona opisaną poniżej metodą, wynosi w ciągu 1 godziny co najmniej 10 g/m². Tworzywo jest korzystnie barwione i ma grubość 0,5—2,0 mm. Zwartą warstwą powierzchniową tworzywa jest korzystnie mikroporowata i grubość jej wynosi 0,1—0,2 mm. Przepuszczalny dla pary wodnej materiał otrzymany sposobem według wynalazku charakteryzuje się tym, że jego błyszcząca powierzchnia posiada na obszarze 360 mikronów x 360 mikronów co najmniej 20 porów widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu i pierwsza warstwa leżąca bezpośrednio pod tą warstwą połyskującą, na głębokość 50, korzystnie 100 mikronów od warstwy połyskującej jest w zasadzie wolna od porów większych niż 25 mikronów, a na głębokości 50—100, korzystnie zaś do 200 mikronów pod tą pierwszą warstwą, pory większe niż 25 mikronów są wydłużone i przeważnie równoległe do warstwy połyskującej. Tworzywo według wynalazku jest korzystnie wykonane z mikroporowatego polimeru elastomerycznego, nie mającego na całej grubości włóknistych wzmocnień i mające wydłużenie przy rozrywaniu większe niż 200%.

Do wytwarzania tworzywa sposobem według wynalazku można stosować znane materiały, stosowane przy wyrobie tworzyw przepuszczających parę wodną, zwłaszcza materiały skóropodobne i materiały stosowane na wierzchy obuwia, ale najkorzystniej stosuje się elastomeryczne poliuretanu termoplastyczne, takie jak elastomeryczne poliuretany zasadniczo nie zawierające wolnych grup wodorotlenowych i izocyjanianowych.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie przepuszczającego parę wodną, elastycznego tworzywa połyskującego i zachowującego połysk po podaniu tworzywa procesowi ogrzewania. Sposób według wynalazku polega na tym, że na powierzchni tworzywa wytwarza się cienką warstwę mikroporowatego polimeru rozpuszczalnego w rozpuszczalniku. Warstwę tę wytwarza się działając na elastyczny i przepuszczający parę wodną, polimeryczny materiał rozpuszczalnikiem rozpuszczającym ten materiał, po czym na powierzchnię tę nakłada się na gorąco i pod ciśnieniem cienką, połyskującą błonę nie zawierającą pęcherzy.

Proces według wynalazku obejmuje 2 stadia. Pierwsze z nich polega na działaniu rozpuszczalnikiem i ogrzewaniu tak, aby ograniczyć działanie rozpuszczalnika do bardzo cienkiej warstwy powierzchniowej i nie spowodować zmniejszenia grubości materiału o więcej niż kilkadziesiąt mikronów i aby wytworzyć stopioną warstwę z ewentualnymi porami mającą grubość 1—50 mikronów.

Druga faza procesu polega na wytwarzaniu bardziej zwartej warstwy materiału tak, aby całkowite zmniejszenie grubości materiału wynosiło co najmniej 0,1 mm. Korzystnie stosuje się materiał dwuwarstwowy, mający bardziej zwartą warstwę podkładową, przeważnie o grubości 0,8—1,5 mm i gęstości większej niż 0,4, korzystnie wynoszącej 0,5—0,7 i wierzchnią warstwę mniej zwartą, o grubości 0,2—0,8 mm, a zwłaszcza 0,2—0,5 mm i o gęstości poniżej 0,4, a zwłaszcza 0,3—0,4. Obróbce poddaje się warstwę wierzchnią, która po wykonaniu tego zabiegu może mieć gęstość co najmniej 0,4 lub nawet 0,7 albo więcej, a nadal jest przepuszczalna dla pary wodnej. Jako polimer stosuje się poliuretan o gęstości w stanie wolnym od pęcherzyków wynoszącej co najmniej 1,0, np. 1,2 lub więcej.

Przed procesem traktowania rozpuszczalnikiem korzystnie jest poddawać materiał obróbce cieplnej, powodującej utwardzanie, przy czym obróbka ta może powodować zmniejszenie się powierzchni materiału o co najmniej 5%. Korzystnie jest stosować mikroporowaty, elastomeryczny płat tworzywa poliuretanowego nie zawierający włóknistego wzmocnienia, które mogłoby krępować go podczas cieplnej obróbki. Obróbka ta polega na ogrzewaniu materiału w temperaturze 160°C w ciągu 5 minut, przy czym stwierdzono, że materiały poddawane takiej obróbce zachowują lepiej połysk niż materiały nie poddawane tej obróbce.

Stwierdzono również, że korzystnie jest, jeżeli na powierzchni materiału poddawanej działaniu rozpuszczalnika znajduje się cienka, przepuszczająca parę wodną, warstwa poliuretanu nie zawierająca porów większych niż 0,3 mikrona. Warstwę taką można wytwarzać nanosząc na powierzchnię materiału roztwór poliuretanu w rozpuszczalniku, który może rozpuszczać tworzywo na tej powierzchni i który może zawierać 50—80% wagowych składnika ciekłego nie będącego rozpuszczalnikiem tego poliuretanu. Roztwór poliuretanu koaguluje na powierzchni materiału, tworząc warstwę o porach, których wielkość nie przekracza 0,3 mikrona. Następnie rozpuszczalnik oraz składnik nie będący rozpuszczalnikiem poliuretanu usuwa się przez ogrzewanie atmosfery, z którą styka się skoagulowana warstwa.

Sposobem według wynalazku korzystnie jest traktować powierzchnię płatowego materiału rozpuszczalnikiem polimeru, z którego wykonana jest ta powierzchnia, przy czym rozpuszczalnik ten naposi się w postaci silnie rozdrobnionej cieczy i następnie ogrzewa atmosferę w sąsiedztwie tej powierzchni, powodując usunięcie rozpuszczalnika z tej powierzchni, przy czym na mikroporowatej powierzchni powstaje cienka stopiona warstwa przepuszczająca parę wodną. Na tak potraktowaną i ogrzaną powierzchnię można następnie nakładać przez prasowanie cienką, połyskującą i nie zawierającą pęcherzy błonę z polimeru lub podobnego tworzywa, po czym pozostawia się materiał do ochłodzenia, a następnie zrywa połyskującą błonę, otrzymując na materiale połyskującą powierzchnię przepuszczającą parę wodną.

Materiał poddawany obróbce jest mikroporowaty, to znaczy, że na całej jego powierzchni rozpuszczającej się w stosowanym rozpuszczalniku pory nie są większe niż 100 mikronów. Korzystnie jest stosować materiał, którego pory mają średnicę 1–10 mikronów i na powierzchni 360×360 mikronów znajduje się 300–600 porów widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu.

Wspomniana wyżej błona nie zawierająca pęcherzyków jest korzystnie bardzo cienka, np. grubość jej wynosi 0,025–0,127, a korzystnie 0,0127–0,025 mm. Powinna ona być elastyczna, aby pod naciskiem przylegała bardzo dokładnie do powierzchni materiału. Korzystnie jest dociskać tę błonę za pomocą walca i jeżeli dąży się do nadania tworzywu połysku lakierowego, wówczas walec ten powinien mieć wykończenie gładkie. Można jednak stosować również walce deseniowane, aby nadać powierzchni tworzywa wykończenie deseniowe, połyskujące.

Tworzywa otrzymywane sposobem według wynalazku mają głębię barwy i połyskujące wykończenie gładkie lub deseniowe przypominające wykończenie lakierowe, które przy stosowaniu znanych sposobów otrzymuje się przez nakładanie wielu powłok lakierowych.

Walce dociskające błonę mogą też mieć desenie bardziej wyraziste, mianowicie głębokość wycięt na powierzchni walca, mierzona w kierunku promieniowym może wynosić od kilku do 100 mikronów. Wzory deseniowe można też wytwarzać za pomocą walców, których brzegi wystają z powierzchni walca na 85–105 mikronów i ich długość u podstawy wynosi 300–900 mikronów, a szerokość 200–300 mikronów, zaś w częściach skrajnych są węższe.

Zgodnie z wynalazkiem jako rozpuszczalnik można stosować dowolny rozpuszczalnik o dostatecznej zdolności rozpuszczania, np. taki, który w temperaturze 25°C rozpuszcza 30% wagowych polimeru, ale najkorzystniej stosuje się polarne rozpuszczalniki organiczne, a zwłaszcza N,N-dwumetyloformamid. Rozpuszczalnik może być rozcieńczony cieczami w górnych zdolnościach rozpuszczania, a nawet wcale nie rozpuszczających polimeru i lotniejszych lub mniej lotnych od rozpuszczalnika. Jako rozcieńczalniki dwumetyloformamidu stosuje się np. cykloheksanon lub aceton albo ich mieszaniny. Odpowiednie jako rozpuszczalniki są np. mieszaniny zawierające w stosunku wagowym 20–50 części dwumetyloformamidu, 55–20 części cykloheksanonu i 15–30 części acetonu, np. mieszanina 50 części dwumetyloformamidu, 20 części cykloheksanonu i 30 części acetonu, albo 25 części dwumetyloformamidu, 55 części cykloheksanonu i 20 części acetonu. Odpowiednia jest również mieszanina zawierająca po około 50% dwumetyloformamidu i acetonu. Aceton zmniejsza korzystnie lepkość i duża jego część odparowuje podczas procesu opryskiwania, toteż krople stykające się z powierzchnią płatowego materiału zawierają znacznie więcej dwumetyloformamidu niż mieszanina początkowa.

Rozpuszczalnik może też zawierać pewną ilość rozpuszczonego polimeru, korzystnie takiego, z jakiego wykonane jest tworzywo natryskiwane, cho-

ciaż można też stosować i inne polimery, np. znane polimery, stosowane do wytwarzania powłok lakiery. Poza tym rozpuszczalnik może zawierać zdyspergowany pigment lub barwnik, o ile jest on trwały w temperaturze stosowanej podczas procesu prowadzonego sposobem według wynalazku. Stężenie polimeru w rozpuszczalniku wynosi przeważnie do około 10% wagowych, np. 1, 2, 3, 5 lub 8% wagowych, zaś zawartość pigmentu lub barwnika zwykle wynosi powyżej około 0,1%, ale mniej niż 1%, a czasami do 2% wagowych. Stosunek wagowy pigmentu zdyspergowanego do polimeru rozpuszczonego w rozpuszczalniku wynosi zwykle 1:50 do 1:1, a korzystnie 1:20 do 1:1. Jako pigmenty można stosować dowolne pigmenty zdolne do nadaniażądanego zabarwienia, przy czym powinny one być równomiernie zdyspergowane. Szczególnie nadaje się do tego celu sadza węglowa piecowa lub komorowa, o cząstkach mniejszych niż 10 mikronów, np. 10–50 milimikronów.

Rozpuszczalnik, zawierający ewentualnie dodatki, rozpyla się korzystnie na powierzchnię materiału tak, aby pokrywał tę powierzchnię dokładnie, ale krople jego były w pewnych odstępach. Zamiast rozpylania można jednak stosować i inne sposoby, np. pokrywanie za pomocą walców drukarskich lub innych urządzeń. Korzystnie jest przesuwając pas materiału ruchem posuwisto zwrotnym tak, aby strumień z rozpylacza przecinał pas w poprzek np. 20–80 razy w ciągu 1 minuty. Rozpylacz działający za pomocą sprężonego powietrza umieszcza się np. 15–45 cm ponad pasem materiału. Bezpośrednio za rozpylaczem, np. w odległości 30–45 cm, ponad pasem materiału znajduje się otwór wylotowy przewodu, przez który doprowadza się powietrze ogrzane do temperatury 40°C, 100–150°C lub 200°C i kieruje je na materiał, na którym znajduje się rozpuszczalnik lub jego kompozycja, powodując odparowywanie rozpuszczalnika. W celu całkowitego usunięcia rozpuszczalnika można stosować następnie ogrzewanie w piecu w temperaturze 50–100°C.

Ilość czynnego rozpuszczalnika, np. dwumetyloformamidu, nakładanego na materiał płatowy wynosi co najmniej 10 g/m², aczkolwiek zgodnie z wynalazkiem lepsze wyniki uzyskuje się stosując większe ilości, mianowicie 20–100 g/m². Przy stosowaniu 150–200 g/m² można wprowadzić uzyskać jeszcze lepszy połysk i zachować jego trwałość, ale równocześnie zmniejsza się znacznie przepuszczalność pary wodnej. Należy jednak dbać o to, aby nie dodać takiej ilości rozpuszczalnika, która mogłaby wywołać na powierzchni materiału uszkodzenia widoczne gołym okiem.

Jeżeli rozpuszczalnik zawiera rozpuszczony polimer i/lub pigment albo barwnik, wówczas zwiększenie masy materiału wynosi korzystnie co najmniej 1 g/m², a może wynosić np. 3, 7 lub 13 g/m², a nawet więcej, ale przyrost masy o 20 lub 40 g/m² nie daje dobrych wyników, bo aczkolwiek otrzymuje się materiał o dobrym połysku, ale przepuszczalność pary wodnej może ulec zbyt znacznemu zmniejszeniu.

Powierzchnię materiału potraktowanego rozpuszczalnikiem suszy się w celu usunięcia rozpuszczalnika i w temperaturze niższej o 50–100°C od tem-

peratury topnienia materiału sprasowuje się z polyskującą błoną. Jeżeli np. stosuje się tworzywo poliuretanowe o temperaturze topnienia 170–200°C i takie samo tworzywo jest rozpuszczone w rozpuszczalniku, wówczas materiał ten ogrzewa się za pomocą walca metalowego, którego powierzchnia ma temperaturę 140°C. Jeżeli grubość powłoki wynosi 0,0127 mm, wówczas wystarcza nacisk trwający 2 sekundy. Zamiast walca można stosować inne sposoby, np. materiał może być wstępnie ogrzany i może być ogrzewany podczas prasowania lub też dłużej. Ciśnienie podczas sprasowywania błony z materiałem może być niezbyt wysokie, np. może wynosić 5–10 kG na 1 cm szerokości i 1,25 cm długości materiału.

Ilość rozpuszczalnika i warunki prasowania zależą od gęstości materiału, którego powierzchnia jest traktowana, od temperatury topnienia i elastyczności polimeru w warstwie na którą działa rozpuszczalnik i w warstwie mikroporowatej, leżącej bezpośrednio pod nią. Im większa jest ta gęstość i wyższa temperatura topnienia, a także im większa jest elastyczność polimeru, tym ostrzejsze warunki prasowania trzeba stosować.

Przyczyny, dla których obróbka rozpuszczalnikiem powoduje nadanie wysokiego połysku i trwałe jego utrzymanie, nie są znane, ale wydaje się, że zjawisko to polega na tym, że na powierzchni materiału powstaje cienka warstwa stopiona, o grubości 1–20 mikronów i warstwa ta zostaje szybko ogrzana i przyciśnięta do płaskiej powierzchni mającej mniejszą gęstość, a więc lepiej izolującej. Można stosować takie prasowanie, które nie powoduje znacznego zmniejszenia grubości materiału, lecz tylko o co najmniej 0,1 i korzystnie 0,3–0,5, a zwłaszcza około 0,4 mm, to jest o około 20–30% całkowitej grubości materiału. Można jednak stosować prasowanie zmniejszające grubość materiału mniej, np. o 0,02–0,05 mm.

Wynalazek jest wyjaśniony poniżej w odniesieniu do rysunku, który przedstawia fotografie próbek materiału wykonane elektronową metodą fotomikrograficzną, a mianowicie Fig. 1–3 przedstawiają mikrofotografie materiału wytworzonego w sposób opisany w przykładzie I i ukazują materiał przed poddaniem go obróbce według przykładu I i po obróbce według przykładów II–IV, przy czym fig. 1 przedstawia przekrój poprzeczny około 350 mikronów górnej warstwy materiału, Fig. 2 przedstawia widok powierzchni materiału według fig. 1, fig. 3 przedstawia widok z fig. 2 w powiększonej skali, fig. 4 i fig. 5 uwiadcniają materiał otrzymany w przykładzie I, poddany kalandrowaniu lecz nie opryskany, przy czym fig. 4 przedstawia widok powierzchni pod kątem 45°, a fig. 5 przedstawia przekrój pod kątem 90° warstwy górnej i warstwy wewnętrznej nie poddanej przemianom, fig. 6 przedstawia widok próbki z przykładu II pod kątem 45°, po opryskaniu, lecz przed kalandrowaniem; fig. 7 uwiadczenia przekrój próbki z przykładu II, obejmujący warstwę górną i nieprzemieniony podkład, fig. 8 i 9 przedstawiają próbkę otrzymaną w sposób opisany w przykładzie IV, przy czym fig. 1 przedstawia widok powierzchni tej próbki pod kątem 45°, a fig. 9 — przekrój war-

stwy górnej i podłoża pod kątem 90°, a fig. 10–13 przedstawiają próbkę otrzymaną w kolejnych stadiach procesu opisanych w przykładach V–IX, mianowicie fig. 10 przedstawia widok pod kątem 45° powierzchni próbki po opryskaniu, lecz przed kalandrowaniem, fig. 11 — przekrój pod kątem 90° zarówno warstwy górnej, jak i niezmienionego podłoża; fig. 12 — widok próbki pod kątem 45° po kalandrowaniu, a fig. 13 — przekrój warstwy powierzchniowej i niezmienionego podłoża pod kątem 90°. Obok każdej figury podana jest podziałka.

Mikrofotografie wykonano przecinając płat materiału prostopadle do powierzchni i kierując strumień elektronów na powierzchnię pod kątem 45° i zbierając odbite elektrony również pod kątem 45° do powierzchni. Powierzchnię pokryto uprzednio cienką metaliczną warstwą odbijającą, stosowaną przy przygotowaniu próbek do elektrofotomikrografii. Należy podkreślić, że głębokość ogniskowa takich fotografii jest o wiele większa niż w fotografiach optycznych, co umożliwia uwidocznienie pęcherzy i wgłębień.

Wielkości połysku podawane w niniejszym opisie mierzy się rzucając na próbkę strumień ze źródła kolimowanego światła pod kątem 45° i mierząc za pomocą fotokomórki światło odbite pod kątem 45°. Otrzymane wartości porównywano z odbiciem czarnej płytki o typowym połysku, której wartość odbicia przyjęto za 100%. Metoda ta jest oparta na normach ASTM D. 2457-65T (1965) i ASTM D. 523-66T (1966) oraz na pomiarze połysku i matowości za pomocą przyrządów produkowanych przez Sheen Instruments Limited, Richmond, Surrey, Wielka Brytania. Podane wyniki są średnimi z czterech odczytów i w nawiasach podano odchylenia dodatnie i ujemne. Tak np. wielkość 100 (+3 –4) oznacza przeciętną wartość 100, przy czym maksimum wynosi 103 i minimum 96. Części i procenty podawane w opisie i przykładach, jeżeli nie zaznaczono inaczej, oznaczają części i procenty wagowe.

Poliuretan, stosowany jako materiał w przykładach, otrzymano w ten sposób, że 880 kg czystego N,N-dwumetyloformamidu umieszcza się w reaktorze o pojemności 1500 kg, przepłukany bezwodnym azotem i w dwumetyloformamidzie rozpuszcza się 0,027 kg kwasu p-toluenosulfonowego i 0,020 kg dwulaurynianu dwubutylocyny. Następnie dodaje się 205,0 kg poliestru Desmophen 2001 i 48 kg butanodiolu-1,4 i rozpuszcza, po czym temperaturę mieszaniny doprowadza się do 25°C. Poliester Desmophen 2001 jest poliestrem o ciężarze cząsteczkowym 2000, zakończonym grupą wodorotlenową i mającym liczbę wodorotlenową wynoszącą około 55,5 mg KOH na 1 g. Wytwarza się go przez reakcję około 1 mola butanodiolu-1,4, 1,13 mola glikolu etylenowego i 2 moli kwasu adyginowego. Następnie do mieszaniny w reaktorze dodaje się stopniowo 171,6 kg dwuizocyjanianu 4,4-dwufenylometanu, nie dopuszczając do podniesienia się temperatury powyżej 50°C. Po zakończeniu dodawania mieszaninę ogrzewa się w temperaturze 60°C i miesza w tej temperaturze w ciągu 1½ godziny, po czym nadmiar nieprzereagowanego

izocyjanianu określa się przez miareczkowanie i dodaje butanodiol w ilości odpowiadającej stechiometrycznie (3,0 kg) nie przereagowanemu izocyjanianowi. Mieszaninę miesza się w temperaturze 60°C, mierząc co pewien czas lepkość. Gdy lepkość ta wyniesie 3500 puazów (skorygowana do temperatury 24°C), wówczas dodaje się roztwór 4,10 kg butanodiolu-1,4 w 3,5 kg N,N-dwumetyloformamidu, powodując zakończenie reakcji. Otrzymany roztwór zawiera 32,5% wagowych stałego poliuretanu.

Przykład I. Do prób stosuje się arkusz mikroporowatego elastomeru poliuretanowego o barwie czarnej, grubości około 1,7 mm i ciężarze około 750 g/m². Arkusz składa się z dwóch ściśle połączonych warstw o różnej gęstości, przy czym warstwa górna ma gęstość mniejszą niż dolna. W dolnej warstwie znajduje się około 0,25% sadzy, a w górnej warstwie około 3,0%. Materiał ten wytwarza się w ten sposób, że na tkanę taśmę mającej drobne pory wykonuje się warstwę podkładową o grubości około 3,0 mm, sporządzoną przez nanoszenie 32% roztworu poliuretanu w dwumetyloformamidzie, zawierającego na 1 część poliuretanu około 1,8 części zdyspergowanych mikroskopijnych cząstek chlorku sodowego. Następnie, przed usunięciem rozpuszczalnika, na otrzymaną warstwę podkładową nakłada się ciekłą warstwę górną z takiego samego roztworu poliuretanu, lecz zawierającego 3 części chlorku sodowego na 1 część poliuretanu. Całkowita grubość obu warstw wynosi około 3,5 mm. Taśmę wprowadza się następnie w temperaturze pokojowej do wodnej kąpieli koagulującej, która przy pracy systemem ciągłym zawiera około 5–10% dwumetyloformamidu i około 2% chlorku sodowego. Taśmę utrzymuje się w kąpieli w ciągu 35–40 minut i po upływie tego czasu materiał staje się samonośnym i może być ściągnięty z taśmy. Świeżą kapiel doprowadza się u wylotu naczynia w temperaturze około 45°C tak, że temperatura kąpieli maleje w kierunku miejsca, w którym wprowadza się taśmę.

Samonośny, skoagulowany materiał warstwowy, którego grubość uległa zmniejszeniu prawie do grubości ostatecznej i którego długość zmniejszyła się o około 5%, zawiera nadal dużą ilość soli. Zawartość tę obniża się do około 1000 mg/m² lub poniżej tej wielkości, wymywając materiał wodą w temperaturze 60°C w ciągu około 3 godzin na walcach wyciskających, po czym suszy się w ciągu 1 godziny w temperaturze 90°C, a następnie utwardza ogrzewając w stanie swobodnym na stalowym przenośniku taśmowym w temperaturze 160°C w ciągu 5 minut, przy czym powierzchnia materiału kurczy się co najmniej o 5%. W tym stadium procesu podłoże materiału ma grubość około 2,00 mm, a górna warstwa około 0,30 mm.

Powierzchnia licowa materiału, to jest powierzchnia nie dotykająca do taśmy z tkaniny, jest gładka i ma pewien połysk, ale nie jest podobna do lica skóry, przy czym różnica ta uwidoczniła się zwłaszcza przy zginaniu materiału. Powierzchnia materiału, która stykała się z taśmą, to jest powierzchnia mizdrowa, ma odbity wzór taśmy i zwykle piaskuje się ją usuwając około 0,6 mm, w celu otrzymania powierzchni matowej.

Powierzchnia licowa materiału badana pod mikroskopem jest uwidocznioma na fig. 2 i 3. Na obszarze 360×360 mikronów zawiera ona zwykle 300–600 porów 11, np. 400 porów, widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu. Wielkość porów wynosi 1–10 mikronów i ich maksymalna wielkość w kierunku poprzecznym w płaszczyźnie powierzchni materiału wynosi około 5 mikronów, przy czym są one zwarte lub mają kształt kołowy. Jak uwidocznioma na fig. 1, materiał ma wewnątrz budowę regularnie mikroporowatą aż do cienkiej warstwy powierzchniowej pory czyli pęcherzyki 12 są w tej części materiału przeważnie zwarte, ale mają kształt nieregularny i wymiary ich są 5–10 mikronów, a przeważnie około 10–30 mikronów. Są one otoczone cienkimi ściankami o grubości 1–6 lub 10 mikronów i poprzez te ścianki przenikają pory wejściowe, łączące sąsiednie pęcherzyki.

W celu wykazania, jak bardzo pogarsza się połysk licowej powierzchni materiału, gdy ogrzewa się taki materiał po nadaniu mu połysku przez prasowanie lub kalandrowanie z błoną poliestrową lub inną ciekłą błoną, materiał poddaje się obróbce cieplnej w warunkach takich, jakie występują zwykle przy cieplnym kształtowaniu podczas wytwarzania obuwia. Materiał o szerokości 120 cm poddaje się wykończaniu w celu nadania mu połysku lub wykończaniu satynowemu, nakładając na powierzchnię licową połyskującą warstwę z tereftalanu polietyleny o grubości 0,0127 mm i przepuszczając laminat pomiędzy mikroskopijnie gładkim walcem górnym ogrzanym do temperatury 140°C i chłodzonym wodą walcem dolnym, pokrytym gumą. Średnica walca górnego wynosi około 18 cm, a walca dolnego około 22 cm. Materiał przepuszcza się pomiędzy walcami z prędkością 30 (±3) cm/minutę, przy czym docisk walców jest taki, że gdy nie ma między nimi materiału, to docisk wynosi liniowo 5,7 kG/cm. Walce gumowy jest odkształcany przez ciśnienie tak, że styka się z górnym walcem ogrzewanym na długości około 12,7 mm w kierunku ruchu powierzchni walca. Materiał przepuszcza się pomiędzy walcami tak, że nie otacza walca górnego ani przed ani po przejściu pomiędzy walcami, toteż styka się z ogrzanym walcem w ciągu około 2 sekund.

Po ochłodzeniu materiału zdziera się ostrożnie błonę poliestrową i bada materiał. W praktyce błonę tę można w celu zabezpieczenia materiału pozostawić na materiale aż do momentu jego właściwego użytkowania, np. do wyrobu obuwia.

Materiał ten jest uwidoczniomy na fig. 4 i 5. Jak widać z fig. 4, powierzchnia materiału ma liczne pory przechodzące przez tę powierzchnię i na obszarze 360×360 mikronów liczba porów 13 jest zbliżona do liczby porów na fig. 3, ale ogólnie biorąc są one mniejsze. Jak widać na fig. 5, powierzchnia 14 jest nieco szorstka. Na głębokości 75 mikronów od powierzchni znajdują się liczne pory 15, oddzielone grubymi polami 21 z polimeru nie zawierającymi porów, ale pory 15 nie są większe niż 10 mikronów. Na głębokości dalszych 25 mikronów pory 22 są większe, do 25 mikronów, przy czym są one spłaszczone i wydłużone wzdłuż płaszczyzny powierzchni materiału. Pewne odkształ-

cenia są widoczne do głębokości 200 mikronów, ale najpoważniejsze występują na głębokości do 150 mikronów od górnej powierzchni. Wartość połysku materiału w tym stadium procesu wynosi 52 (+5—7), przy czym po ogrzaniu materiału w stanie swobodnym w temperaturze 140°C w ciągu 5 minut, wartość ta spada do 8,5 ($\pm 0,5$), a po ogrzaniu w tej temperaturze w ciągu 10 minut spada dalej do 5,5 ($\pm 0,5$).

Przykład II. Materiał wytworzony w sposób opisany w przykładzie I, przed wytłoczeniem deseni zrasza się mieszaniną zawierającą dwumetyloformamid, rozpuszczalnik poliuretanu w mikroporowatym materiale płatowym, rozpuszczony poliuretan i zdyspergowaną sadzę węglową i niezwłocznie ogrzewa strumieniem gorącego powietrza w celu usunięcia rozpuszczalnika; a następnie przeprowadza przez strefę suszenia, w celu usunięcia pozostałości rozpuszczalnika. Proces zraszania prowadzi się tak, aby wzrost suchej masy materiału wynosił 3,75 g/m². Mieszanina stosowana do zraszania zawiera taki sam elastomeryczny poliuretan, jaki znajduje się w mikroporowatym materiale. Zawartość substancji stałych w tej mieszaninie wynosi 3,8%, a stosunek poliuretanu do pigmentu wynosi 3,3:1. Ciecz zawarta w tej mieszaninie jest mieszaniną 56,4 części cykloheksanonu i 19 części acetonu i aby uzyskać zwiększenie masy materiału na każde 3,8 g przyrostu stosuje się 100 g mieszaniny zraszającej.

Część bardziej lotnych składników, zwłaszcza acetonu, może odparować zanim mieszanina dotrze do powierzchni zraszanej, ale należy przyjąć, że 20—25 g dwumetyloformamidu i większość cykloheksanonu przypadnie na 1 m² powierzchni materiału. Ciecz zraszającą stosuje się pod ciśnieniem, rozpylając ją w postaci drobnej mgły. Materiał zrasza się dwukrotnie w czasie gdy przesuwają się wzdłuż i bezpośrednio po każdym zroszeniu przesuwają się pod wylotem powietrza ogrzanego do temperatury 130°C. Strumień powietrza jest skierowany na górną powierzchnię materiału, który podsuwa się do tego strumienia bezpośrednio po zroszeniu, gdy na powierzchni materiału znajduje się duża ilość rozpuszczalnika. Powierzchnia zawierająca rozpuszczalnik ulega zasadniczo stopieniu pod wpływem ciepła i otrzymuje się lico podobne do lica skóry, powierzchnia ta staje się ciemniejsza i mniej matowa, a nawet nabiera pewnego połysku i ma deseni w postaci drobnych kresek. Jak uwidoczniło powierzchnia ta jest gładka i zasadniczo nie zawiera porów widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu.

Materiał po usunięciu rozpuszczalnika kalandruje się jak opisano w przykładzie I. Jak widać z fig. 7, powierzchnia materiału jest gładka, a warstwa górna 16 o grubości około 20 mikronów zasadniczo nie zawiera porów widzialnych przy dwustukrotnym powiększeniu. Na głębokości dalszych 30 mikronów nie ma zasadniczo wcale porów o średnicy większej niż 10 mikronów, a pory 17 są zwarte. W dalszych 50 mikronach jest mała liczba porów o średnicy powyżej 25 mikronów i jakiegokolwiek pory 18 o tej wielkości są odkształcone, mianowicie wydłużone w płaszczyźnie równoległej do po-

wierzchni poddanej obróbce. W dalszych 100 mikronach pory 19 rzędu 25 mikronów są podobnie wydłużone i pewne wydłużenie porów 20 jest widoczne aż do 300 mikronów w głąb od powierzchni poddanej obróbce.

Przed ogrzaniem wartość połysku materiału wynosi 105 (± 5), po upływie 5 minut w temperaturze 140°C wynosi 96 (± 5), a po upływie 10 minut w temperaturze 140°C wynosi 79 (± 1). Materiał ten ma więc znacznie wyższy połysk początkowy w porównaniu z materiałem nie poddanym zwilżaniu i aczkolwiek po ogrzaniu traci w pewnej mierze połysk, to jednak strata ta jest procentowo niewielka.

Otrzymany materiał jest bardzo odporny na działanie wody i wytrzymuje próbę wielokrotnego zginania w ciągu ponad 1 godziny w penetrometrze Bally'ego. Przed kalandrowaniem przepuszczalność pary wodnej wynosi w ciągu 1 godziny 40 g/m², zaś po kalandrowaniu około 22,5 g/m², co oznacza dość wysoką przepuszczalność, biorąc pod uwagę wysoki połysk.

Przykład III. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie II, lecz proces zraszania prowadzi się tak, aby przyrost suchej masy wynosił około 7,2 g/m². W tym celu na 1 m² powierzchni stosuje się około 47 g dwumetyloformamidu. Materiał kalandrowany jak w przykładzie I ma wartość połysku przed ogrzaniem 107,5 (+4,5—2,5), po 5 minutach w temperaturze 140°C w stanie nienapężonym ma połysk 99 (+3—2), a po upływie 10 minut w tych samych warunkach 91,5 ($\pm 1,5$). Połysk materiału i zdolność jego zachowania są więc nieco lepsze niż dla materiału opisanego w przykładzie II. Pomimo użycia dwukrotnie większej ilości mieszaniny zraszającej, przepuszczalność pary wodnej jest 18 g/m², a więc dość wysoka, a odporność materiału na wodę jest co najmniej tak dobra, jak materiału opisanego w przykładzie II.

Przykład IV. Postępuje się w sposób opisany w przykładzie II, lecz zraszanie prowadzi tak, aby uzyskać zwiększenie suchej masy materiału o około 12,9 g/m². W tym celu na 1 m² stosuje się 85 g dwumetyloformamidu. Materiał kalandruje się jak opisano w przykładzie I. Jak widać z fig. 8, powierzchnia poddana obróbce jest po kalandrowaniu zasadniczo wolna od porów widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu, mianowicie w kwadracie 360×360 mikronów znajduje się około 7 porów 25. Jak uwidoczniło na fig. 9, warstwa 26 o grubości około 5—10 mikronów nie zawiera zasadniczo wcale porów widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu, a na głębokości 60 mikronów nie ma zasadniczo wcale porów większych niż 10 mikronów, a znajdujące się tu pory 27 są przeważnie zwarte. Na głębokości od 60 do 200 mikronów od powierzchni większość porów 28, a zasadniczo wszystkie większe niż 25 mikronów, są wydłużone w płaszczyźnie równoległej do płaszczyzny poddanej obróbce. Pewne wydłużenie porów 29 jest widoczne aż do głębokości 300 mikronów, ale największy efekt zespolenia jest widoczny na głębokości do 200 mikronów.

Materiał ten przed ogrzaniem ma połysk 112 (± 1), a po 5 minutach w temperaturze 140°C i w stanie

nienapężonym połysk jego wyraża się liczbą 107 (± 3), zaś po 10 minutach w tych samych warunkach wynosi również 107 ($+3-4$). Z punktu widzenia połysku poprawa jest więc większa niż w przykładzie III, ale szczególnie poprawa uwidoczniła się przy ogrzewaniu w ciągu 10 minut. Poza tym ma on nieoczekiwanie dużą przepuszczalność pary wodnej, mianowicie 17 g/m², a także bardzo dobrą odporność na działanie wody.

W tablicy 1 podano procentową utratę połysku w przykładach I—IV. Różnicę przeciętnej wartości połysku przed i po ogrzaniu wyraża się w procentach w stosunku do połysku przed ogrzewaniem i nazywa się ją procentową stratą połysku. Są to wielkości mierzone przed ogrzewaniem i po ogrzewaniu w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C w stanie nienapężonym.

Tablica 1

Przykład	Procentowa strata połysku	
	po 5 minutach w temperaturze 140°C	po 10 minutach w temperaturze 140°C
I	84	89
II	8,6	25
III	7,9	15
IV	4,5	4,5

Całkowita grubość materiału opisanego w przykładach II—IV po kalandrowaniu wynosi około 1,8—1,9 mm, przy czym grubość górnej powłoki wynosi 0,09—0,1 mm. Jego początkowy moduł w kierunku podłużnym i poprzecznym wynosi 5,2—6,1, wydłużenie przy zerwaniu wynosi w obu kierunkach 280—370%, a wytrzymałość na rozciąganie w obu tych kierunkach wynosi 16,9—17,5. Po ogrzewaniu materiału w ciągu 4 godzin w wodzie o temperaturze 120°C pod ciśnieniem 3,5 atm wytrzymałość ta zmniejsza się nie więcej niż o 10%. Wytrzymałość materiału na rozerwanie wynosi w obu kierunkach 8,5—9,1. Materiał ten poddawany próbie wielokrotnego zginania w temperaturze 0°C, prowadzonej metodą podaną w belgijskim opisie patentowym nr 732 482, wytrzymuje co najmniej 20 godzin.

Podobne wyniki osiąga się stosując sposoby opisane w przykładach II—IV do materiału cieńszego, mającego grubość np. 1,0—1,2 mm, w postaci czarno zabarwionego materiału do wyrobu ciężkiego obuwia damskiego. Materiał taki o grubości około 1,3 mm poddaje się obróbce w sposób opisany w przykładzie IV. Po obróbce grubość jego wynosi 1,05 mm, a po zdjęciu górnej powłoki o barwie czarnej, mającej powierzchnię połyskującą, otrzymuje się substrat o barwie szarej i o grubości 0,95 mm, a więc grubość powłoki po przeróbce wynosi około 0,1 mm. Porowatość tej powłoki i całkowitą objętość zawartych w niej pęcherzy oznacza się znaną metodą za pomocą rtęciowego przyrządu, jak opisano w biuletynie ASTM, luty 1959 r. Metoda ta polega na tym, że mierzy się

objętość rtęci wtłoczonej w pory. Objętość ta jest równa objętości porów, a ciśnienie niezbędne do wtłoczenia jest odwrotnie proporcjonalne do średnicy porów. Na wykresie zaznacza się objętość rtęci wtłoczonej w zależności od ciśnienia i z wykresu określa porowatość próbki. Najpierw określa się geometrycznie pozorną objętość próbki, a następnie usuwa się z niej w próżni powietrze, po czym wyprowadza hel aż do osiągnięcia ciśnienia atmosferycznego i mierzy objętość wprowadzonego gazu. Różnica pomiędzy objętością pozorną i objętością prawdziwą daje objętość porów (X). Mierzy się objętość (V) rtęci wtłoczonej pod określonym ciśnieniem (P) i określa dla danego ciśnienia stosunek $V_p : X$. Zmieniając ciśnienie rtęci można oznaczać porowatość jako funkcję średnicy porów. Wartości otrzymywane tą metodą są bardzo zbliżone do wartości określonych innymi metodami, ale zaletą tej metody jest to, że ukazuje ona zakres średnic porów. Punkt przebiegu krzywej uważa się za przeciętną średnicę porów.

Badania prowadzi się stosując urządzenie firmy Aminco. Rurę wypełnia się pod ciśnieniem 1,35 kG/cm², co odpowiada 200 mikrom. Badanie wykazuje, że porowatość materiału jest 56%, a przeciętna średnica porów 6,5 mikrona. Procent porowatej objętości próbki z porami 0,1—0,2 mikrona wynosi 1,0%, to jest 1,8% porowatości; z porami 0,2—0,4 mikrona wynosi 0,5%, to jest 0,9% porowatości, z porami 0,4—0,8 mikrona wynosi 1,0%, to jest 1,8% porowatości, z porami 0,8—1,6 mikrona wynosi 1,5%, to jest 2,7% porowatości, z porami 1,6—3,2 mikrona wynosi 6,5%, to jest 11,6% porowatości, z porami 3,2—6,4 mikrona wynosi 15%, to jest 26,8% porowatości, z porami 6,4—12,5 mikrona wynosi 23%, to jest 41% porowatości, z porami 12,5—25 mikronów wynosi 2,0%, to jest 3,6% porowatości, z porami 25—50 mikronów wynosi 1,0%, to jest 1,8% porowatości, z porami 50—100 mikronów wynosi 0,5%, to jest 0,9% porowatości i z porami 100—200 mikronów wynosi 1,5%, to jest 2,7% porowatości.

Z powyższego wynika, że co najmniej 50%, a faktycznie ponad 85% porowatości w górnej powłoce o grubości 0,1 mm jest spowodowane przez pęcherzyki, których wejściowe pory mają średnice powyżej 2 mikronów. Poza tym ponad 50% porowatości pochodzi od pęcherzyków mających pory wejściowe o średnicy ponad 3,2 mikrona, a ponad 40% pęcherzyków ma wejściowe pory o średnicy ponad 6,4 mikrona.

Podobne wyniki uzyskuje się prowadząc próby z materiałami, przy użyciu zestawów do zraszania zawierających pigmenty innej barwy, np. brązowy, to jest otrzymany przez zmieszanie pigmentów o barwie czerwonej, żółtej i czarnej oraz pigmentów o barwie niebieskiej lub czerwonej. Wprawdzie w tych przypadkach wyniki osiągane są ogólnie biorąc podobne, ale w przypadku pigmentów o barwie jaśniejszej połysk jest nieco słabszy. Ilość stosowanej kompozycji zraszającej, temperatura i ciśnienie podczas procesu, jakie trzeba stosować aby uzyskać materiał, którego strata połysku jest mała, wynosząca np. mniej niż 25% przy ogrzewaniu w ciągu 10 minut w temperaturze 140°C, za-

leżą od rodzaju użytego pigmentu i jego zawartości w kompozycji. Informacje zawarte w opisie w odniesieniu do sadzy jako pigmentu umożliwiają jednak stosowanie tego procesu również i do innych pigmentów.

Można też stosować różne kombinacje temperatury, wielkości nacisku i czasu przebywania materiału pomiędzy walcami. Przy wyższej temperaturze, np. 200–250°C lub wyższym nacisku, albo przy wyższej temperaturze i wyższym nacisku, czas przebywania materiału pomiędzy walcami może być krótszy i odwrotnie. Materiał może być przed obróbką, ogrzewany za pomocą zewnętrznych źródeł ciepła, np. napromienników, albo też można go ogrzewać wprost przez owijanie dookoła ogrzewanego walca, np. na $\frac{1}{4}$ lub $\frac{1}{8}$ jego obwodu przed poddaniem materiału procesowi walcowania z prędkością posuwu 30 cm/minutę. Ponieważ warunki prowadzenia procesu według wynalazku mają wpływ na jakość otrzymanego produktu, przeto trzeba dostosowywać je do rodzaju surowca, a mianowicie dotyczy to prędkości doprowadzania rozpuszczalnika, sposobu zraszania, rodzaju i sposobu umieszczenia rozpylacza itp. Stosując odpowiednią ilość rozpuszczalnika można np. rozpuścić całkowicie mikroporowatą warstwę tak, że po odparowaniu rozpuszczalnika pozostanie błona całkowicie nieporowata.

Stwierdzono, że zastosowanie strumienia gorącego powietrza do odparowania rozpuszczalnika natrykanego na materiał ułatwia uzyskanie lepszej powierzchni licowej materiału. Powodem tego jest prawdopodobnie fakt, że pod wpływem ciepła powierzchnia pokryta rozpuszczalnikiem ulega stopieniu, ponieważ ma ona temperaturę topnienia niższą od temperatury topnienia materiału na powierzchni nie pokrytej rozpuszczalnikiem, a równocześnie dlatego, że proces odparowywania pod wpływem strumienia powietrza o dużej prędkości hamuje wnikanie rozpuszczalnika do mikroporowatego materiału, dzięki czemu rozpuszczalnik działa tylko na powierzchni materiału. Zjawisko to zachodzi nawet wtedy, gdy temperatura jest niższa od temperatury wrzenia rozpuszczalnika.

W pewnych przypadkach korzystnie jest przed zrośnięciem materiału rozpuszczalnikiem nałożyć na mikroporowatą powierzchnię materiału dodatkową warstwę poliuretanu. Ta odmiana sposobu według wynalazku jest opisana w następujących przykładach.

Przykład V. Jako surowiec stosuje się mikroporowaty, elastomeryczny poliuretan w postaci arkuszy taki, jaki opisano w przykładzie I, ale zawierający zamiast sadzy pigment o barwie brązowej i mający całkowitą grubość około 1,5 mm i warstwę górną o grubości około 0,3–0,4 mm. Materiał nie poddany ogrzewaniu moczy się w wodzie w temperaturze pokojowej pod zmniejszonym ciśnieniem tak, aby woda wypełniła pory szybko i dokładnie, po czym przepuszcza się go pomiędzy walcami, w celu wyciśnięcia nadmiaru wody, która powinna pozostać w ilości około 80% wagowych w stosunku do suchej masy arkusza. Górną powierzchnię wilgotnego materiału zrasza się drobną mgłą roztworu elastomerycznego, termoplastycznego

poliuretanu stosowanego w przykładach II–IV, ale zawierającego pigment o barwie brązowej. Roztwór ten zawiera 6,2% substancji stałych, 65% dwumetyloformamidu, 24% cykloheksanonu i 11% acetonu. Stałe składniki roztworu stanowi pigment i spoiwo poliuretanowe w stosunku wagowym 1:3,5. Jako pigment stosuje się silnie rozdrobnioną mieszaninę czerwonego tlenku żelaza, szkarłatu chromowego, żółci chromowej i niewielkiej ilości pigmentu czarnego, aby nadać zabarwienie brązowe. Zroszony materiał przepuszcza się szybko pod wylotem przewodu doprowadzającego powietrze ogrzane do temperatury 150°C, przy czym strumień powietrza jest skierowany na powierzchnię. Materiał suszy się następnie dokładnie w piecu o temperaturze 50–60°C, w celu całkowitego usunięcia wody, dwumetyloformamidu, cykloheksanonu i acetonu.

Proces prowadzi się tak, że przyrost suchej masy materiału wynosi 5,3 g/m². Wytworzona powłoka stanowi warstwę przepuszczającą parę wodną i zasadniczo nie zawierającą porów o wymiarach większych niż 0,3 mikrona. Całkowicie wysuszony materiał zrasza się ponownie w sposób opisany w przykładach III i IV, lecz stosując roztwór zawierający 2,66% substancji stałych, 51% dwumetyloformamidu, 34% cykloheksanonu i 15% acetonu. Składniki stałe stanowią pigment i spoiwo poliuretanowe w stosunku wagowym 1:3,5. Jako pigment stosuje się równomiernie zdyspergowaną mieszaninę pigmentu o barwie pomarańczowej i dodatkiem pigmentu czerwonego i żółtego oraz nieco większej ilości pigmentu czarnego, w celu uzyskania barwy brązowej. Roztworem tym zrasza się tak, aby przyrost suchej masy materiału wynosił 7,0 g/m². Materiał poddaje się procesowi deseniującego kalandrowania, nakładając błonę poliestrową o grubości 0,0127 mm w sposób opisany w przykładach I–IV, przy czym grubość materiału zmniejsza się o około 0,1–0,2 mm, przeważnie w warstwie górnej, której grubość jest około 0,01–0,03 mm. Przed ogrzewaniem materiał ma wskaźnik połysku 82, a po 3 minutach ogrzewania w temperaturze 140°C wartość ta wzrasta do 91, zaś po 6 minutach maleje do 89. Próbkę materiału skręcają się podczas ogrzewania, toteż wartości połysku określa się po ich wyprostowaniu. W tablicy 2 podano wyniki prób przeprowadzonych w opisany wyżej sposób, przy użyciu różnych ilości stałych substancji w roztworze rozpylanym w obu stadiach, mianowicie początkowo na materiał wilgotny i następnie na materiał wysuszony.

Tablica 2

Numer przykładu	Przyrost masy po zraszaniu na mokro g/m ²	Przyrost masy po zraszaniu na sucho g/m ²	Wartość połysku	
			Bez ogrzewania	Ogrzewanie w temperaturze 140°C
				3 minuty 6 minut
VII	6,0	4,7	85	83 96
VIII	6,0	12,0	85	95 89
VIII	9,3	4,7	78	83 92
IX	12,0	5,0	92	94 93

Przy zraszaniu materiału wilgotnego lub suchego można do roztworu dodawać małe ilości środków utrwalających, np. antyutleniaczy, w ilości np. 0,5–5% wagowych. Materiał można też przed kalandrowaniem lakierować dodatkowo w znany sposób lub do zraszania na sucho stosować roztwór nie zawierający pigmentów, ale zawierający stabilizatory zabezpieczające zwłaszcza przed hydrolizą, np. karbodwuimidy i przed rozkładaniem się pod działaniem światła ultrafioletowego, np. pochodne benzofenonu. Takie bezbarwne lakiery zawierają opisane wyżej rozpuszczalniki i małe ilości poliuretanu, np. 0,1–5%.

Materiały wytworzone w sposób opisany w przykładach V–IX są uwidocznione na fig. 10–13. Fig. 10 i 11 przedstawiają materiał po zraszaniu w stanie wilgotnym i w stanie suchym, ale przed kalandrowaniem. Jak widać na fig. 10, powierzchnia materiału po zroszeniu ma bardzo niewiele porów 35, a jak widać na fig. 11, zroszony materiał przed kalandrowaniem ma cieką, stopioną warstwę 36 o grubości około 5–10 mikronów, nie zawierającą porów widzialnych przy dwustukrotnym powiększeniu.

Materiał poddany kalandrowaniu jest przedstawiony na fig. 12 i 13. Jak widać na fig. 12, materiał ma bardzo niewiele porów 37 widocznych przy dwustukrotnym powiększeniu i otwierających się na powierzchnię, przy czym są one bardzo małe, mianowicie o średnicy około 1–2 mikronów. W kwadracie o boku 360 mikronów porów takich jest około 10. Jak widać na fig. 13, na głębokości 50–60 mikronów pod warstwą górną poddaną obróbce nie ma zasadniczo wcale porów o średnicy ponad 10 mikronów, gdyż pory 38 mają średnicę 1–5 mikronów i są zwarte. Dalej, do głębokości 100 mikronów, pory 39 większe niż 25 mikronów są spłaszczone i wydłużone w płaszczyźnie równoległej do powierzchni materiału, ale to spłaszczenie i wydłużenie jest mniej wyraźne niż na fig. 7 i 9. Na fig. 13 pory w warstwie do 200 mikronów pod powierzchnią są przeważnie mniejsze niż 25 mikronów, zaś pory 40, które są większe, znajdują się dopiero na głębokości powyżej 200 mikronów. Przyczyna tego nie została wyjaśniona, ale pomijając te różnice, materiał wytworzony w sposób opisany w przykładach V–IX ma powierzchnię stosunkowo wolną od porów i zachowuje połysk równie dobrze jak materiał wytworzony w przykładach II–IV, a więc jest lepszy niż materiał wytworzony w przykładzie I.

Jak wyżej wspomniano, jako surowiec do wytwarzania materiału według wynalazku nadają się najbardziej tworzywa mikroporowate na całej grubości i których elastyczność nie jest ograniczona włóknistymi wzmocnieniami. Szczególnie odpowiednie są materiały, których wydłużenie przy zerwaniu wynosi ponad 100–150%. Aby materiały takie nadawały się do wyrobu przyszw do obuwia, powinny mieć wytrzymałość na rozciąganie co najmniej 3,6–4 kg/cm i 1 mm grubości. Grubość ich powinna wynosić co najmniej 0,5 mm. Materiał do wyrobu obuwia powinien mieć grubość 0,5–5 mm, a mianowicie do obuwia damskiego 0,8–1,5, korzy-

stnie 0,8–1,1 mm, zaś do obuwia męskiego 1,1–2,5 mm, a zwłaszcza 1,5–1,8 mm.

Jako polimer do wyrobu termoplastycznego materiału można stosować dowolne termoplastyczne żywice organiczne, korzystnie mogące tworzyć błonę przy koagulowaniu z emulsji koloidalnej, z żelu lub roztworu, niezależnie od tego, czy błona ta przepuszcza parę wodną czy nie. Polimer ten powinien też nadawać się do opisanych procesów. Jeżeli materiał ten jest przeznaczony do wytwarzania syntetycznej skóry, to korzystnie jest stosować polimer elastomeryczny, przy czym przy doborze tego polimeru trzeba się kierować wymaganiami, jakie ma spełniać produkt ostateczny, wytworzony z tego materiału. Do wyrobu przyszw materiał powinien mieć dużą odporność na ścieranie i dużą wytrzymałość na rozierwanie oraz odpowiednią rozciągliwość i pierwotny moduł elastyczności, umożliwiające dopasowanie się materiału do stopy. Do tych celów nadają się liczne polimery termoplastyczne, np. polichlorek winylu i jego kopolimery, polimery i kopolimery akrylonitrylu, poliuretany i ich mieszaniny. Do wyrobu przyszw nadają się np. elastomeryczne poliuretany i ich mieszaniny zawierające mniejsze ilości, np. do 49% wagowych, a zwłaszcza do 20% wagowych polichlorku winylu i innych polimerów i kopolimerów, takich jak żywice nitrylowe, a także stałe kopolimery butadienu i akrylonitrylu.

Do wyrobu tworzywa zgodnie z wynalazkiem można też stosować inne tworzywa, takie jak żywice poliacetalowe, polimery chlorowcowinyli, w tym też kopolimery z innymi monomerami mającymi etylenowe wiązania nienasycone, poliamidy, amidy poliestrów, poliestry, poliwinylbutyral, polialfametylostyren, polichlorek winyлідenu, polimery estrów alkilowych kwasu akrylowego i metakrylowego, chlorosulfonowany polietylen, kopolimery butadienu i akrylonitrylu, estry i etery celulozy, polistyren i inne polimery otrzymane z monomerów zawierających grupy winylowe. Najodpowiedniejsze są jednak elastomeryczne poliuretany, mające w temperaturze pokojowej właściwości pośrednie między właściwościami czystej gumy i czystych tworzyw termoplastycznych. Mogą to być poliuretany wytwarzane z różnych produktów wyjściowych, które można poddawać reakcji z różnymi polialkoholami, poliaminami i polizocyjanianami. Jak wiadomo, właściwości poliuretanu zależą w dużej mierze od doboru reagentów i warunków reakcji.

Do wyrobu tworzywa zgodnie z wynalazkiem najkorzystniejsze są elastomeryczne poliuretany wytwarzane na podstawie liniowego poliestru zakończonego grupą wodorotlenową i dwuizocyjanianu, z małym dodatkiem reagentu dwufunkcyjnego o niskim ciężarze cząsteczkowym. Można też stosować zamiast poliestru polieter lub mieszaninę poliestru z polieterem. Związek dwufunkcyjny dodaje się razem z innymi reagentami na początku polimeryzacji, jeżeli jest ona prowadzona w jednym etapie, albo też później i wówczas powoduje on przede wszystkim wydłużanie łańcucha polimeru.

Tego typu poliuretany o właściwościach termoplastycznych nadają się zwłaszcza do wytwarzania przyszw obuwia. Szczególnie korzystne są polimery otrzymane przez reakcję poliestrów z diolami i dwuizocyjanianami, opisane w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 2871 218, a zwłaszcza poliuretan otrzymywany z poliestru wytworzonego z glikolu etylenowego i kwasu adypinowego, poddany reakcji z glikolem 1,4-butylenowym i izocyjanianem 4,4'-dwaufenylometanu.

Stosunek molowy poliestru do diolu może wahać się w szerokich granicach, ale stosunek molowy sumy poliestru i diolu do dwuizocyjanianu powinien być zasadniczo 1:1, aby otrzymany polimer nie zawierał wolnych grup wodorotlenowych i izocyjanianowych. Polimery tego typu o dobrej twardości oznaczanej metodą Shore'a wytwarza się stosując niewielki nadmiar dwuizocyjanianu, a także zastępując część glikolu etylenowego glikolem 1,4-butylenowym. Odpowiednie są również poliuretany otrzymane z estru wyprowadzonego z kaprolaktamów, np. omówione w brytyjskim opisie patentowym na 859 640.

Polimery te można wytwarzać na drodze polimeryzacji blokowej i następnie rozpuszczać w odpowiednich rozpuszczalnikach, albo też wytwarzać je bezpośrednio w roztworze, prowadząc polimeryzację w roztworze. Polimer może zawierać znane stabilizatory, wypełniacze, środki pomocnicze, pigmenty, barwniki i substancje powierzchniowo czynne.

Szczególnie odpowiednim tworzywem według wynalazku jest poliuretan wytwarzany przez polimeryzację w roztworze, metodą podaną w opisie patentowym Stanów Zjedn. Ameryki nr 819 337. Poliuretany takie mają lepkość wewnętrzną 0,9—1,4. Lepkość tę oznacza się w rozcieńczonym roztworze w dwumetyloformamidzie po starannym wysuszeniu w atmosferze azotu, nad sitem molekularnym (Linde 5A). Wykonuje się 4 pomiary w temperaturze 25°C, w 4 różnych roztworach, w których różnice stężenia są w przybliżeniu jednakowe i lepkość wewnętrzną oraz wskaźnik wzajemnego oddziaływania polimeru i rozpuszczalnika określa się na

podstawie równania Hugginsa'a $\frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta] = K'[\eta]^2 C$.

W równaniu tym η_{sp} oznacza lepkość właściwą, C oznacza stężenie w g/100 ml, a $[\eta]$ oznacza lepkość wewnętrzną.

Do wyrobu przyszw obuwniczych szczególnie odpowiednie są poliuretany o temperaturze topnienia co najmniej 100°C, a korzystnie powyżej 150°C, np. około 170—200°C, mierzonej za pomocą różnicowej analizy termicznej lub różnicowej, punktowej kalorymetrii. Tworzywa te uformowane w postaci gładkiej błony nie zawierającej pęcherzyków, mającej grubość 0,2—0,4 mm, przy stosowaniu odgazowania roztworu w dwumetyloformamidzie i odparowaniu rozpuszczalnika w suchej atmosferze, mają następujące właściwości: wytrzymałość na rozciąganie co najmniej 210, a korzystnie co najmniej 350 kG/cm², np. 420—560 kG/cm², wydłużenie przy zerwaniu co najmniej 300%, a korzystnie co najmniej 400%, np. 500—700%, moduł elastyczności co najmniej 105, a korzystnie co najmniej 350 kG/cm²,

np. 560—770 kG/cm², 100% moduł przeciętny (naprężenie podzielone przez odkształcenie przy 100% wydłużenia) wynoszący co najmniej 28 kG/cm², a korzystnie co najmniej 84 kG/cm², np. 110—134 kG/cm². Podane wyżej właściwości mechaniczne oznacza się według normy ASTM D 882-67.

Poliuretan badany w postaci cienkiej błony, jak opisano wyżej, powinien korzystnie przybierać całkowite pierwotną wielkość po wydłużeniu go o 5% w temperaturze pokojowej (23°C) i po wydłużeniu o 100% powinien przybierać stałą postać w granicach około 5—20% lub 10—20%, np. około 15%. Tę stałą postać oznacza się zwykle po upływie 1 godziny od ustania naprężenia rozciągającego. Np. materiał, który poddany wydłużeniu o 100% w ciągu 10 minut, po otwarciu uchwytów urządzenia do rozciągania wykazuje bezpośrednio po tym odkształcenie o 24—26%, a po upływie 1 godziny odkształcenie to wynosi 14%. Próby przeprowadza się z błoną szerokości 1 cm, długości 5 cm i rozciągu o 100% z prędkością 254% w ciągu 1 minuty. Korzystnie jest, jeżeli materiał ma twardość mierzoną metodą Shore'a wynoszącą co najmniej 75 A, a zwłaszcza 90A do 60D (oznaczenie według normy ASTM D 1706-67).

Tworzywo mikroporowate stosowane zgodnie z wynalazkiem wytwarza się korzystnie w ten sposób, że odlewa się grubą warstwę zawiesiny mikroskopijnej wielkości cząstek soli w roztworze poliuretanu w dwumetyloformamidzie, koaguluje roztwór i ługuje sól. Grubość skoagulowanego arkusza po wyługowaniu i wysuszeniu wynosi korzystnie co najmniej 0,63 mm, np. około 0,75—2,5 mm, a zwłaszcza 0,75—1,8 mm. Można jednak stosować i inne sposoby wytwarzania.

Cząstki soli, np. chlorku sodowego, wynosi mniej niż 100, a korzystnie mniej niż 50 mikronów, ale więcej niż 1 mikron, a korzystnie około 3—20 mikronów. Stosunek całkowitej objętości substancji wytwarzającej w materiale pęcherzyki do całkowitej objętości poliuretanu w roztworze może wynosić np. około 0,5:1 do 5:1, a korzystnie od 1:1 do 3:1. Tak np. 178 g cząstek chlorku sodowego można zmieszać z 333 g 30% roztworu poliuretanu w dwumetyloformamidzie, przy czym stosunek objętości soli do objętości polimeru wynosi 1:1.

Mikroporowaty materiał ma pozorny ciężar właściwy korzystnie około 0,25—0,7 g/cm³, a zwłaszcza 0,35—0,5 g/cm³. Ponieważ gęstość poliuretanu wynosi przeważnie około 1,2, przeto z powyższego wynika, że około 1/2—3/4 objętości mikroporowatego materiału stanowi powietrze. Płat materiału ma korzystnie wydłużenie rozrywające powyżej 50%, np. 300—400% lub wyższe, wytrzymałość na zerwanie powyżej 35 kG/cm², np. 60—100 kG/cm², moduł elastyczności powyżej 2 kG/cm², zwłaszcza 4—9 kG/cm² i wytrzymałość na wcinanie powyżej 2 kG/mm grubości. Materiał powinien przepuszczać parę wodną co najmniej w ilości 200 g/m² w ciągu 24 godzin (norma ASTM E 96-66B). Pożądane jest także, aby co najmniej górna powierzchnia materiału, po odpowiednim wykończeniu, była odporna na działanie wody w postaci cieczy, to znaczy aby jej wysokość ciśnienia hydrostatycznego (brytyjska norma 2823/1957) była powyżej 100 mm Hg. Podczas

gdy sam poliuretan zwykle wykazuje odkształcenie po poddaniu go rozciąganiu o 100%, to tworzywo według wynalazku z reguły odzyskuje pierwotną postać po takim rozciąganiu, jak opisano wyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania przepuszczalnego dla pary wodnej tworzywa o błyszczącej powierzchni, a zwłaszcza sposób końcowej obróbki sztucznej skóry o porowatej poliuretanowej warstwie powierzchniowej polegający na traktowaniu warstwy powierzchniowej aktywnym wobec poliuretanu rozpuszczalnikiem organicznym lub jego mieszaniną z nieaktywnym rozpuszczalnikiem organicznym lub roztworem poliuretanu w tych rozpuszczalnikach, usuwaniu rozpuszczalnika za pomocą nadmuchu powietrza, **znamienny tym**, że w celu uzyskania błyszczącej, przepuszczającej parę wodną sztucznej skóry jej warstwę powierzchniową traktuje się rozpuszczalnikiem aktywnym w ilości 20–200 g/m² a po odparowaniu rozpuszczalnika na powierzchnię warstwy powierzchniowej nakłada się gładką, błyszczącą folię z politereftalanu etylenu o grubości 0,0025–0,025 mm i materiał pokryty tą folią przepuszcza się między rolkami ogrzany do temperatury około 100°C niższej od temperatury topnienia poliuretanu stosując nacisk 5–10 kg na cm długości krawędzi styku, w wyniku czego następuje ogólne zmniejszenie grubości materiału o nie więcej niż 20–30%, a następnie materiał chłodzi się i usuwa z jego powierzchni folię z politereftalanu etylenu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwuwarstwowe tworzywo mające bardziej zwartą warstwę podkładową o grubości 0,8–1,5 mm i gęstości powyżej 0,4 oraz mniej zwartą warstwę powierzchniową o grubości 0,2–0,8 mm i gęstości poniżej 0,4, przy czym obróbce poddaje się warstwę powierzchniową, której gęstość po przeprowadzeniu obróbki wynosi co najmniej 0,4 i pozostaje ona nadal przepuszczalna dla pary wodnej, zaś jako polimer stosuje się poliuretan o gęstości w stanie wolnym od pęcherzy wynoszącej około 1,2.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że rozpuszczalnikiem traktuje się materiał poddany uprzednio obróbce cieplnej powodującej utwardzenie w temperaturze, w której uzyskuje się 5% skurczenie powierzchni, na przykład w 160°C.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że cienką, skoagulowaną warstwę powierzchniową wytwarza się nakładając na powierzchnię arkusza roztwór poliuretanu w rozpuszczalniku, który rozpuszcza polimer, z którego jest wykonana ta warstwa powierzchniowa, przy czym roztwór ten zawiera 50–80% wagowych składnika nie będącego rozpuszczalnikiem poliuretanu przez co nałożony poliuretan koaguluje tworząc cienką warstwę, w której pory nie przekraczają 0,3 mikrona, a następnie rozpuszczalnik oraz ciekły składnik roztworu nie będący rozpuszczalnikiem usuwa się przez ogrzewanie atmosfery przylegającej do koagulowanej warstwy.

5. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że na powierzchnię arkusza materiału nakłada się rozpuszczalnik polimeru, z którego wykonana jest powierzchniowa warstwa materiału, przy czym roz-

puszczalnik ten nakłada się w stanie znacznego rozdrobnienia, a następnie ogrzewa atmosferę przylegającą do tej powierzchni, usuwając rozpuszczalnik nałożony na nią i powodując powstanie na mikroporowatej powierzchni cienkiej, stopionej warstwy przepuszczającej wodę.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że powierzchnię potraktowaną rozpuszczalnikiem ogrzewa się i nakłada na nią pod ciśnieniem cienką polyskującą powłokę polimeryczną nie zawierającą pęcherzy, po czym materiał chłodzi się, a następnie zrywa polyskującą powłokę, pozostawiając polyskującą powierzchnię przepuszczającą parę wodną.

7. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 6, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik, z którego w temperaturze 25°C uzyskuje się roztwór zawierający 30% wagowych polimeru.

8. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 6, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik stosuje się mieszaninę zawierającą 20–50 części dwumetyloformamidu, 55–20 części cykloheksanonu i 15–30 części acetonu lub dwumetyloformamid z dodatkiem do 50% acetonu.

9. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający rozpuszczony polimer.

10. Sposób według zastrz. 9, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający rozpuszczony taki sam polimer z jakiego wytworzona jest powierzchniowa warstwa poddawana obróbce.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający zdyspergowany pigment lub barwnik.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stosuje się rozpuszczalnik zawierający do 10% wagowych rozpuszczonego polimeru, a ewentualna zawartość pigmentu lub barwnika wynosi około 0,1–2% wagowych całkowitej kompozycji roztworu.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór w rozpuszczalniku, w którym stosunek wagowy zdyspergowanego pigmentu do rozpuszczonego polimeru wynosi 1:50 do 1:1.

14. Sposób według zastrz. 1 albo 2, albo 6, albo 10, albo 11, albo 12, albo 13, **znamienny tym**, że na 1 m² powierzchni materiału stosuje się co najmniej 10 g rozpuszczalnika rozpuszczającego ten materiał.

15. Sposób według zastrz. 14, **znamienny tym**, że na 1 m² powierzchni stosuje się 20–100 g rozpuszczalnika.

16. Sposób według zastrz. 9, albo 10, albo 11, albo 12, albo 13, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór zawierający rozpuszczony polimer i/lub pigment albo barwnik w takim stosunku, aby przyrost masy materiału po potraktowaniu tym roztworem i wysuszeniu wynosił co najmniej 3 g/m².

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że roztwór stosuje się tak, aby przyrost masy materiału wynosił 7–13 g/m².

18. Sposób według zastrz. 1, albo 2, **znamienny tym**, że powierzchniową warstwę materiału potraktowaną rozpuszczalnikiem suszy się w celu usunięcia rozpuszczalnika i w temperaturze niższej do 100°C od temperatury topnienia tego materiału nakłada się pod ciśnieniem polyskującą powłokę.

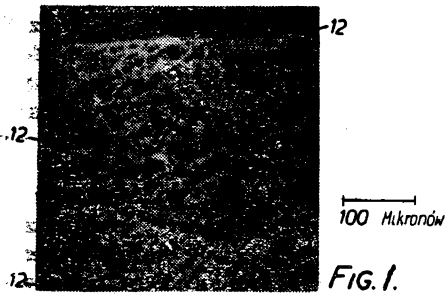


FIG. 1.

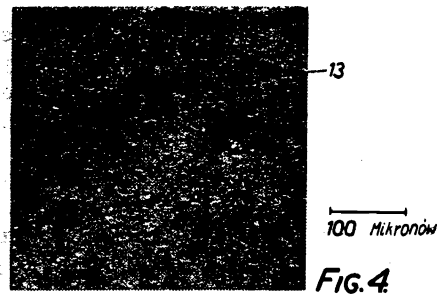


FIG. 4.

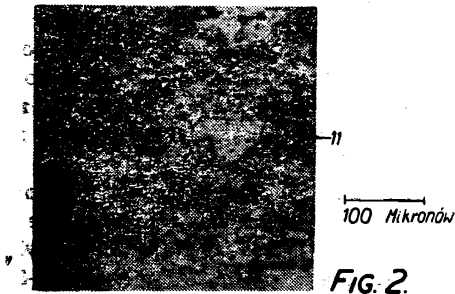


FIG. 2.

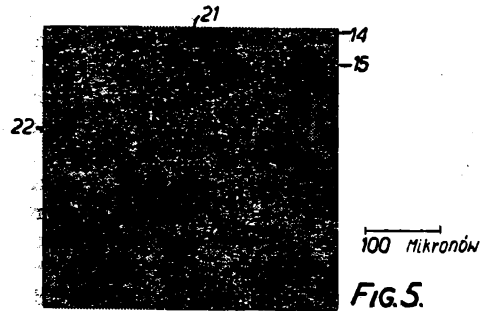


FIG. 5.

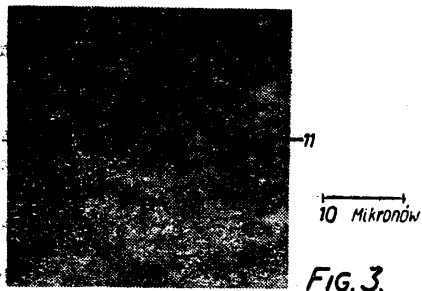


FIG. 3.

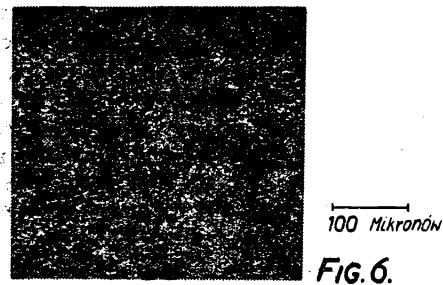


FIG. 6.

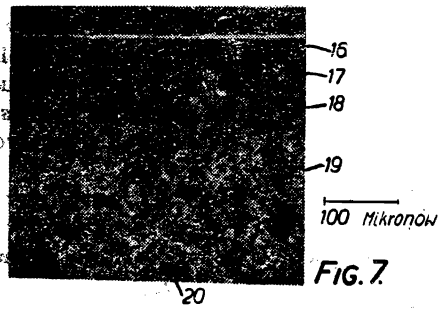


FIG. 7.

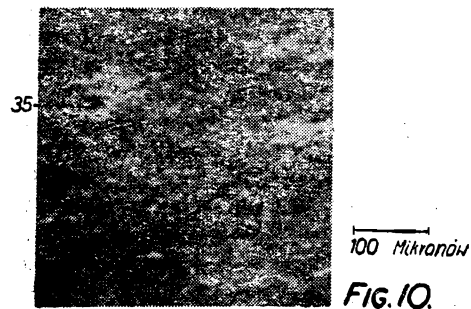


FIG. 10.

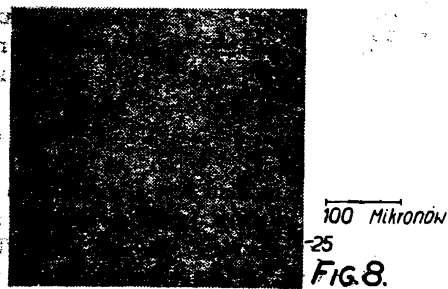


FIG. 8.

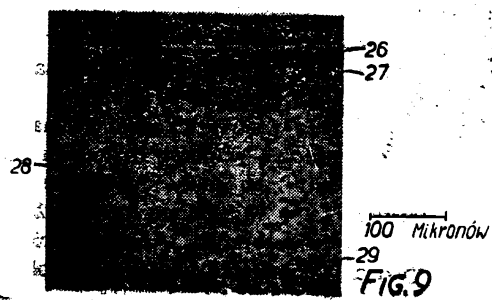


FIG. 9.

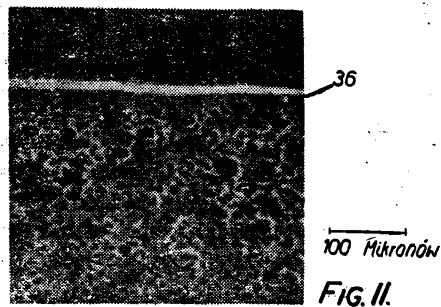
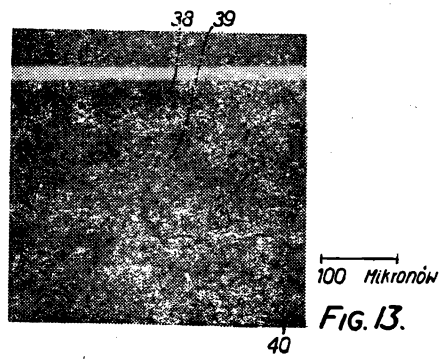
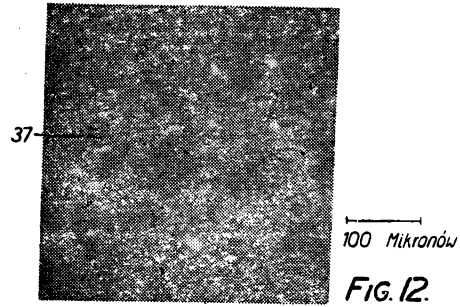


FIG. 11.



CZYTELNIA
 Urzędu Państwowego
 Publicznej Biblioteczki i Muzeum