

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.XI.1964 (P 106 216)

Pierwszeństwo: 15.XI.1963 Japonia

Opublikowano: 31.X.1970

Kl. 8 1, 2

MKP D 06 n, 3/04

UKD

Współtwórcy wynalazku: Osamu Fukushima, Hiroshi Hayanami, Kazuo Nagoshi

Właściciel patentu: Kurashiki Rayon Company Limited, Kurashiki City (Japonia)

Sposób wytwarzania skóry syntetycznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania skóry syntetycznej o wysokiej wytrzymałości. Wynalazek umożliwia otrzymanie miękkiego, przepuszczającego powietrze i wilgoć materiału w formie arkuszy, wykazującego uderzające podobieństwo do skóry naturalnej pod względem struktury, wyglądu zewnętrznego, budowy wewnętrznej i dotyku.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.773.286 przedstawiono sposób wytwarzania nietkanych, porowatych włóknistych arkuszy, polegający na tym, że formuje się nietkane arkusze, składające się z włókien tworzących strukturę, włókien tworzących pory oraz miękkiego elastometrycznego wielkocząsteczkowego spoiwa, prasuje się arkusze w podwyższonej temperaturze, a następnie ekstrahuje się z arkuszy włókna tworzące pory. Sposób ten ma jednak tę wadę, że ponieważ włókna tworzące pory ulegają ekstrakcji, ilość włókien w arkuszu ulega odpowiednio do stopnia ekstrakcji zmniejszeniu, wskutek czego zmniejsza się wytrzymałość otrzymanych arkuszy. Natomiast włókna tworzące strukturę arkuszy oraz spoiwo impregnujące je wiążą się ze sobą tak silnie, że otrzymane arkusze stają się sztywne.

Celem wynalazku jest dostarczenie miękkiej, przepuszczającej powietrze i wilgoć skóry syntetycznej o wysokiej wytrzymałości, wykazującej możliwie maksymalne podobieństwo do skóry na-

2

turalnej pod względem struktury, wyglądu zewnętrznego, budowy wewnętrznej i dotyku.

Sposób wytwarzania skóry syntetycznej według wynalazku polega na tym, że formuje się matę włóknistą z włókien przedzonych wspólnie z mieszaniną co najmniej dwóch wielkocząsteczkowych polimerów i poddaje ekstrakcji co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer stanowiący jeden ze składników włókien za pomocą rozpuszczalnika, który jednocześnie nie jest rozpuszczalnikiem dla co najmniej jednego z wielkocząsteczkowych polimerów wchodzących w skład włókien.

Włókna wspólnie przedzone można otrzymać drogą przedzenia na mokro, na sucho lub ze stopu mieszaniny dwóch lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów. Korzystne jest przedzenie ze stopu. Włókna po wyprzedzeniu zaleca się wyciągnąć.

Jako włóknotwórcze polimery wielkocząsteczkowe można stosować na przykład poliiolefiny, takie jak polietylen i polipropylen; ataktyczne i izotaktyczne polistyreny, alki- lub halogeno-podstawione polistyreny; poliamidy, na przykład nylon 6 i nylon 6,6; poliestry, na przykład politereftalan etylenowy; polimetakrylany, na przykład polimetakrylan metylu; estry poliwinylowe, na przykład polioctan winylu i polimaślan winylu; polialkohol winylowy i jego pochodne, polihalogenki winylu na przykład polichlorek winylu; poliakrylonitryl; halogenki poliwinylidenu na przykład polichlorek winylidenu; kokondensaty lub kopolimery składające

się z niskocząsteczkowych skondensowanych i spolimerizowanych substancji; oraz wielkocząsteczkowe kopolimery szczepione, otrzymywane przez szczepienie różnych zdolnych do homopolimerizacji niskocząsteczkowych substancji na różnych homopolimerach, kokondensatach i kopolimerach.

Oczywiście, jeśli stosuje się dwa lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów, wówczas konieczne jest, aby były one zdolne do wspólnego przędzenia. Określenie „zdolne do wspólnego przędzenia” oznacza, że mieszanina polimerów powinna zachować po wyprzędzeniu postać włókien, nie oznacza to natomiast wcale, aby otrzymane włókna musiały mieć jednolitą strukturę wewnętrzną. Korzystne jest, aby stosunek ilości jednego składnika mieszaniny do wspólnego przędzenia do ilości drugiego składnika wynosił powyżej 20%.

Korzystne jest również, aby wielkocząsteczkowy polimer, który ma być usunięty i wyekstrahowany ze wspólnie przędzonych włókien, pęczył lub rozpuszczał się w rozpuszczalniku, będącym składnikiem roztworu wielkocząsteczkowego polimeru, służącego jako spoiwo do impregnacji maty. Otrzymuje się w ten sposób dostatecznie spoistą skórę syntetyczną po sprasowaniu jej podczas procesu koagulacji.

Włókninę lub matę włóknistą wytwarza się sposobem suchym lub mokrym z opisanych wyżej włókien wspólnie przędzonych. Otrzymana w ten sposób włóknina lub mata jest zbyt luźna, dlatego chcąc uzyskać produkt końcowy o wysokiej wytrzymałości, należy ją w odpowiedni sposób zagęścić. W tym celu włókna wspólnie przędzone przerabia się na włókno cięte, z którego na odpowiedniej maszynie formuje się włókninę o bezładnym płaskim ułożeniu poszczególnych włókienek. Włókninę tę zagęszcza się i nadaje włóknienkom bezładne ułożenie we wszystkich trzech kierunkach przez igłowanie.

Jeśli zagęszczenie jest niedostateczne, włókninę dodatkowo poddaje się sprasowaniu. Podczas sprasowania korzystnie jest włókninę podgrzać. Zagęszczenie można również przeprowadzić przez wywołanie skurczu włókien. Wymaganą wysoką wytrzymałość produktu końcowego można uzyskać przez rozciąganie arkusza włókniny bez wywoływania skurczu.

Sposób według wynalazku różni się od innych metod wytwarzania tego rodzaju nietkanych materiałów tekstylnych. Przy wytwarzaniu dobrej skóry syntetycznej podstawowym warunkiem jest, aby mata była miękka i giętka. W celu uzyskania miękkiej i giętkiej maty korzystne jest stosowanie włókien bardzo cienkich poniżej 1 denier, korzystnie poniżej 0,5 denier. Jednak uformowanie maty o bezładnym układzie włókien przez przepuszczenie takich włókien przez grzeplarkę a następnie igłowanie jest bardzo trudne z uwagi na złe właściwości przędzalnicze tak cienkich włókien. Natomiast w sposobie według wynalazku można stosować do formowania maty włókna o grubości 1,5 — 3,0 denier, które przędą się o wiele lepiej. Mata wykonana z włókien o grubości 1,5 — 3 denier nie jest na ogół miękka, jednak z uwagi na to, że co najmniej jeden z wielkocząsteczkowych polimerów zostaje

z włókien wyekstrahowany i usunięty w dalszym etapie ekstrakcji, otrzymana mata może być dzięki temu również tak miękka, jak wytworzona z włókien cienkich, rzędu 0,5 denier.

W sposobie według wynalazku matę wytwarza się z włókien otrzymanych z mieszaniny dwóch polimerów, z których jeden jest rozpuszczalny, drugi zaś jest nierozpuszczalny w trakcie dalszej obróbki. Dodatek drugiego składnika może wpływać na poprawę przędzalniczych właściwości włókien. Tak na przykład włókna przędzone z samego tylko nylonu 6 mają złe właściwości przędzalnicze ze względu na ich niski moduł Young'a i nieodpowiedni stosunek modułu Young'a w stanie suchym do modułu w stanie mokrym. Natomiast włókno z mieszaniny nylonu 6 z polistyrenem ma wyższy moduł Young'a i lepszy stosunek modułu w stanie mokrym do modułu w stanie suchym, co ukazuje tablica 1.

Tablica 1.

Stosunek składników mieszaniny	Polistyren	0	10	20	30	40	50	60
	Nylon-6	100	90	80	70	60	50	40
Moduł Young'a	W stanie suchym (g) (d)	18	21	24	30	33	36	40
	W stanie mokrym (g) (d)	10	21	23	26	30	33	38

Stosowanie włókien nylonowo-polistyrenowych o grubości 1,5 — 3,0 denier umożliwia formowanie trójwymiarowych nietkanych materiałów tekstylnych bez żadnych trudności na powszechnie używanych urządzeniach, zwykłymi metodami produkcyjnymi.

Włókninę lub matę włóknistą impregnuje się roztworem wielkocząsteczkowego tworzywa, które składa się z jednego lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów o elastyczności zbliżonej do kauczuku, albo z mieszaniny jednego lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów o elastyczności zbliżonej do kauczuku z jednym lub z większą ilością polimerów o elastyczności niepodobnej do kauczuku. Roztwory te niekoniecznie muszą stanowić roztwory doskonałe. Mogą one mieć charakter emulsji, byleby tylko miały zdolność impregnowania włókniny. Do roztworów można dodawać soli, barwników, pigmentów, wypełniaczy, różnych środków powierzchniowo czynnych i innych dodatków.

W sposobie według wynalazku jako środki impregnujące można stosować wszelkie wielkocząsteczkowe substancje o elastyczności podobnej do kauczuku nie rozpuszczające się w rozpuszczalnikach, używanych do ekstrakcji rozpuszczalnego polimeru stanowiącego składnik włókien wspólnie przędzonych. Przykładem tego typu elastycznych wielkocząsteczkowych polimerów są poliakrylany, kauczuki syntetyczne, chlorowany polietylen i pochodne poliolefin, wewnętrznie plastyfikowane polimery wielkocząsteczkowe i inne polimery o elastyczności zbliżonej do kauczuku.

Jako wielkocząsteczkowe tworzywa o elastycznoś-

ci nie podobnej do kauczuku można stosować różne polimery i kondensaty, jak na przykład polichlorek winylu, poliakrylonitryl, polistyren, poli-alkohol winylowy i produkty jego acetalowania, polioctan winylu, poliamidy, modyfikowane poliamidy, polipropylen, polietylen, poliuretany, polimoczniki, poliestry, poliwęglany lub ich kopolimery lub kokondensaty jak też wielkocząsteczkowe polimery szczepione.

Po zaimpregnowaniu włókniny tworzywem wielkocząsteczkowym poddaje się środek impregnujący koagulacji metodą moką lub suchą. Zaimpregnowany arkusz włókniny korzystnie jest sprasować na zimno lub na gorąco przed, w czasie, lub po zakończeniu procesu koagulacji.

Otrzymany powyższym sposobem arkusz materiału poddaje się następnie działaniu rozpuszczalnika w celu wyekstrahowania co najmniej jednego polimeru wielkocząsteczkowego, będącego składnikiem włókna tworzącego matę.

Rozpuszczalnik, stosowany w sposobie według wynalazku do ekstrakcji jednego ze składników włókna powinien rozpuszczać co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer, lecz nie rozpuszczać pozostałych wielkocząsteczkowych polimerów wchodzących w skład włókna. Rodzaj rozpuszczalnika stosowanego do ekstrakcji zależy od charakteru włókna. Można w tym celu stosować wodę, rozpuszczalniki organiczne, na przykład związki aromatyczne, etery cykliczne, węglowodory alifatyczne, ketony alifatyczne, ketony cykliczne itp., roztwory różnych soli, na przykład roztwory chlorku wapniowego, czterochlorku tytanu, chlorku litowego w metanolu oraz mieszaniny powyższych rozpuszczalników.

Syntetyczna skóra wytworzona sposobem według wynalazku ma strukturę odpowiadającą w pełni strukturze skóry naturalnej, dzięki czemu jest podobna do niej pod względem wyglądu zewnętrznego, dotyku i innych cech charakterystycznych dla skóry naturalnej.

Fakt, że skóra syntetyczna wytworzona sposobem według wynalazku dorównuje, a nawet przewyższa pod wieloma względami skórę naturalną, wynika

z jej całej wewnętrznej struktury, której charakterystykę omówiono poniżej.

Jedną z charakterystycznych cech skóry syntetycznej wytworzonej sposobem według wynalazku jest to, że tworzące ją włókna mają liczne mikropory oraz że pomiędzy substancją impregnującą a powierzchnią włókien istnieje pewien odstęp w wyniku ekstrakcji co najmniej jednego z wielkocząsteczkowych polimerów wchodzących w skład włókien. Dzięki temu skóra syntetyczna według wynalazku jest bardzo miękka i przypomina skórę naturalną.

Fakt ten można wyjaśnić następująco. Same włókna są bardziej miękkie dzięki występującym w nich mikroporom. Rozpuszczalny składnik włókien zostaje wypłukany z powierzchni włókien w czasie ekstrakcji, dzięki czemu pomiędzy substancją impregnującą a włóknami tworzą się liczne szczeliny, a wielkocząsteczkowy polimer o elastyczności zbliżonej do kauczuku może się swobodnie przesuwać względem włókien. Mikropory i mikroszczeliny dają w wyniku istotną poprawę przepuszczalności powietrza i pary wodnej oraz właściwości zatrzymywania powietrza wskutek podobieństwa do struktury wewnętrznej cechującej skórę naturalną.

Liczne mikropory w produkcie według wynalazku występują nie tylko pomiędzy poszczególnymi włóknami, lecz znajdują się również w samych włóknach. Stopień porowatości włókien zależy od stosunku dwóch lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów we włóknach, użytych do formowania maty. Wyjaśnia to następujący przykład.

Granulat otrzymany przez zmieszanie w różnych stosunkach nylonu 6 z polistyrenem stopiono i wytłoczono przez dyszę o 100 otworkach średnicy 0,2 mm, uzyskując włókna o różnym stosunku składników, które zorientowano przez rozciągnięcie o 300% w temperaturze 175°C, a następnie o 50% w temperaturze 200°C (łączny stopień orientacji 450%). Zorientowane włókna poddano następnie ekstrakcji benzenem w celu usunięcia z nich polistyrenu. Właściwości włókien nieekstrahowanych i ekstrahowanych podano w tabelicy 2.

Tabela 2.

Zawartość polistyrenu (%)		5	10	20	30	40	50	60	80
Przed ekstrakcją polistyrenu	Grubość (d)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,1	3,0	3,0	Po ekstrakcji traci postać włóknistą
	Wytrzymałość (G/d)	7,8	7,6	7,2	6,5	7,0	5,8	5,2	
	Wydłużenie (%)	21	23	19	23	24	23	22	
Po ekstrakcji polistyrenu	Grubość (d)	2,9	2,9	2,9	2,4	1,9	1,5	1,2	
	Wytrzymałość (G/d)	7,2	7,5	7,0	6,7	6,8	6,5	6,9	
	Wydłużenie (%)	23	24	25	21	23	25	21	
	Porowatość %	3	4	6	20	38	49	60	
A/B		1,01	0,99	1,00	0,98	0,99	0,97	0,98	

Objaśnienia: A — Powierzchnia przekroju włókna po ekstrakcji polistyrenu

B — Powierzchnia przekroju włókna przed ekstrakcją polistyrenu

Porowatość oznacza wartość wyrażoną wzorem $\left(1 - \frac{C}{D}\right) \cdot 100$, w którym C oznacza grubość włókna w denier po ekstrakcji zaś D grubość włókna w denier, wytworzonego jedynie z nierozpuszczalnego składnika posiadającego taką samą powierzchnię przekroju, jak włókno ekstrahowane.

Jak widać z powyższej tablicy, włókna wchodzące w skład produktu według wynalazku mają porowatość do około 60%.

Powierzchnię licową, charakterystyczną dla skóry naturalnej, można wytworzyć na powierzchni skóry syntetycznej przez nałożenie na nią błony lub innego pokrycia sposobem według wynalazku. Polega on na namiesieniu na powierzchnię skóry syntetycznej, wytworzonej w sposób wyżej opisany, odpowiedniej ilości roztworu wielkocząsteczkowego polimeru, a następnie skoagulowaniu go metodą suchą lub moką. Koagulację korzystnie jest prowadzić metodą moką, lub łącznie częściowo na sucho a częściowo na mokro.

Wielkocząsteczkowe tworzywo, które można stosować jako odpowiedni materiał powłokowy, składa się z jednego lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów o elastyczności zbliżonej do kauczuku, lub też z mieszaniny jednego lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów o elastyczności zbliżonej do kauczuku oraz jednego lub więcej wielkocząsteczkowych polimerów nie wykazujących elastyczności podobnej do kauczuku. Określenia „wielkocząsteczkowy polimer o elastyczności zbliżonej do kauczuku” oraz „wielkocząsteczkowy polimer nie wykazujący elastyczności podobnej do kauczuku” mają ten sam sens, jaki podano wyżej dla polimerów impregnujących, podobnie jak wspomniane wyżej określenie „roztwór” oznacza nie tylko roztwór doskonały lecz również emulsję.

Do roztworu można dodawać sole, barwniki, pigmenty, wypełniacze, środki powierzchniowo czynne i inne dodatki.

Sposób wytwarzania warstwy licowej polega na tym, że odpowiednią ilość wielkocząsteczkowego tworzywa nanosi się na powierzchnię włókniny lub arkusza materiału włóknistego w dowolnym etapie wytwarzania skóry syntetycznej, a następnie poddaje się go koagulacji metodą suchą lub moką. Poniżej opisano sposoby wykonania warstwy licowej.

Włókninę z włókna wspólnie przedzonego impregnuje się roztworem wielkocząsteczkowego tworzywa, które częściowo lub całkowicie koaguluje się metodą suchą i/lub moką, po czym powierzchnię arkusza włókniny powleka się lub natryskuje w celu otrzymania warstwy licowej. Następnie koaguluje się metodą suchą i/lub moką. Tak spreparowany arkusz zanurza się w rozpuszczalniku w celu wyekstrahowania z włókien co najmniej jednego wielkocząsteczkowego polimeru, po czym arkusz przemycza się i suszy.

W innej odmianie sposobu włókninę z włókien wspólnie przedzonych impregnuje się roztworem

wielkocząsteczkowego tworzywa, po czym powleka się lub natryskuje roztworem innego wielkocząsteczkowego tworzywa dla wytworzenia warstwy licowej. Następnie oba wielkocząsteczkowe tworzywa koaguluje się metodą suchą i/lub moką. W końcu ekstrahuje się co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer z włókna wspólnie przedzonego i tak spreparowaną włókninę płucze się i suszy.

W trzeciej odmianie sposobu włókninę z włókien wspólnie przedzonych impregnuje się roztworem wielkocząsteczkowego tworzywa, które następnie koaguluje się metodą moką. Zaimpregnowaną włókninę płucze się i suszy, a następnie powleka lub natryskuje roztworem wielkocząsteczkowego tworzywa w celu utworzenia warstwy licowej. W końcu ekstrahuje się co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer z włókna wspólnie przedzonego i tak spreparowaną włókninę płucze się i suszy.

Nawet jeśli dla wytworzenia warstwy licowej roztwór wielkocząsteczkowego tworzywa został nałożony lub natryskany stosunkowo grubo, to otrzymana skóra syntetyczna ma dostateczną przepuszczalność powietrza i wilgoci, które to właściwości stanowią cechę charakterystyczną skóry naturalnej. Uzyskano to przez usunięcie przez ekstrakcję części wielkocząsteczkowego tworzywa w dalszym etapie obróbki, wskutek czego powstały w skórze syntetycznej charakterystyczne wgłębienia, bardzo przypominające wyglądem zewnętrznym skórę naturalną.

Do procesu wytwarzania skóry syntetycznej sposobem według wynalazku można wprowadzić w razie potrzeby dodatkowy etap polegający na częściowym rozpuszczeniu nie podlegającego ekstrakcji wielkocząsteczkowego polimeru we włóknach wspólnie przedzonych w celu ich wzajemnego sklejenia.

Ponadto do włókien wspólnie przedzonych, stanowiących surowiec do wytwarzania skóry syntetycznej sposobem według wynalazku można domieszać częściowo różne inne włókna, przedzone z jednego tylko polimeru, lub też włókna naturalne. Do wytwarzania skóry syntetycznej sposobem według wynalazku można użyć jako warstwy wewnętrznej lub podkładu również materiałów tkanych z włókien syntetycznych, składających się z jednego polimeru, albo tkanin z włókien naturalnych.

Obie operacje „koagulacji” i „ekstrakcji” według wynalazku można przeprowadzić jednocześnie.

Przez zamszowanie spodniej strony wytworzonej skóry syntetycznej włókna po tej stronie zostają rozszczipione na drobne włókienka o bardzo niskim denier, co nadaje skórze syntetycznej strukturę bardzo przypominającą skórę naturalną.

Poniższe przykłady służą do objaśnienia istoty wynalazku, jednak w niczym nie ograniczają jego zakresu.

Przykład I. Granulat składający się z 40 części nylonu 6 i 60 części polistyrenu przetłoczono na wyciarczce ślimakowej przez dyszę o 300 otworkach średnicy 0,2 mm w temperaturze 300°C do komory suszarni, utrzymywanej w temperaturze 120°C, przez nadmuch powietrza, gdzie wytworzone włókno nawijano z szybkością 600 m/minutę. Z wytworzonego w ten sposób włókna ufor-

5 mowano karbiki w ilości 24 na 2,5 cm i pocięto na odcinki o długości 3 cm, po czym uformowano z niego trójwymiarowaną włókninę o gramaturze 330 g/cm² przy użyciu greplarki i stempla igłowego. Włókninę sprasowano lekko na gorących walcach w temperaturze 100°C.

Sprasowaną włókninę zanurzano w 13%-owym dwuetyloformamidowym roztworze wielkocząsteczkowego elastycznego poliuretanu, otrzymanego przez reakcję poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego z dwuizocyjanianodwufenylometanem i glikolem. Następnie przeprowadzono koagulację w wodzie i po wysuszeniu wyekstrahowano toluenem resztki rozpuszczalnika oraz polistyren, zawarty we włóknach. Po takiej obróbce włóknina jest bardziej miękka i ma lepszą strukturę w porównaniu z włókniną przed ekstrakcją, a ponadto wykazuje podstawowe cechy charakterystyczne dla skóry naturalnej, jak zawartość powietrza, przepuszczalność powietrza i wilgoci itp.

Przykład II. Zorientowane i skarbikowane włókna z mieszaniny nylonu 6 i polistyrenu w proporcji 40:60 o grubości 2 denier przerobiono na włókna cięte długości 5,0 cm, po czym uformowano z nich matę nietkaną o gramaturze 220 g/m² przy użyciu maszyny do wytwarzania nietkanych materiałów o bezładnym układzie włókien oraz stempla igłowego. Wytworzoną matę zanurzano do roztworu impregnującego otrzymanego przez dodanie 0,4% oktadecylouretanu celulozy jako zmiękczacza do 8%-owego dwumetyloformamidowego roztworu elastomeru poliuretanowego otrzymanego przez reakcję poliadypinianu etylenowo-propylenowego o ciężarze cząsteczkowym 1500 (stosunek molowy glikolu etylenowego do glikolu propylenowego 0,7:0,3), p,p'-dwiizocyjanianu dwufenylometanu i glikolu etylenowego w stosunku molowym 1:2,5:1,5, po czym wyciśnięto z niej z obu stron nadmiar roztworu tak, aby ciężar wchłoniętego roztworu impregnującego był około osiem razy większy od ciężaru samej maty.

Następnie powierzchnię tak zaimpregnowanej maty powleczone 10%-owym roztworem poliuretanu w dwumetyloformamidzie w ilości czterokrotnie przewyższającej ciężar maty. Matę zanurzano do 30%-owego roztworu wodnego dwumetyloformamidu w temperaturze 30°C na 15 minut, a po skoagulowaniu środka impregnującego wyjęto ją, przepłukano w wodzie, przepuszczono przez gorące waliki prasujące, a następnie poddano ekstrakcji toluenem w temperaturze 70°C, usuwając co najmniej 95% polistyrenu z włókna wspólnie przedzonego.

Właściwości otrzymanego materiału, przedstawione w tablicy 3, odpowiadają właściwościom skóry owczej.

Tablica 3.

	Skóra syntetyczna według wynalazku	Skóra owcza (zamsz)	Skóra owcza
Gramatura (g/m ²)	213	269	218
Grubość (mm)	0,58	0,53	0,64

	Skóra syntetyczna według wynalazku	Skóra owcza (zamsz)	Skóra owcza
Ciężar właściwy (g/cm ³)	0,45	0,51	0,34
Wytrzymałość na rozciąganie (kG/cm ²)	22,4	21,4	5,8
„ kG mm ²	wzdłużna x poprzeczna 1.10 x 1.09	1,35	0,30
Wydłużenie (%)	75,0	39,5	33,9
Wytrzymałość na rozdzielanie (kG)	3,0	1,4	2,0
Zużycie powierzchni	150	12	219
Odporność na ścieranie	1000 2000	500 1000	1000 2000
Sztywność (mm)	45	52	27
Zawartość wilgoci (%)	15	14	14
Wodoodporność (cm)	155	143	225
Przepuszczalność powietrza (sek)	41	19	48
Przepuszczalność wilgoci (g/m ²) (dobę)	8490	8220	7310

Przykład III. Matę nietkaną o gramaturze 330 g/m², wytworzoną z włókien wspólnie przedzonych z mieszaniny nylonu 6 i polistyrenu w proporcji 40:60, ciętych na odcinki 5,0 cm i o grubości 3,0 denier zanurzano do roztworu elastomeru z przykładu II w dwumetyloformamidzie z dodatkiem 3% jednostearynianiu sorbitowego w stosunku do ilości elastomeru i 3% dwutlenku tytanu w stosunku do ilości elastomeru, po czym matę wyciśnięto obustronnie w celu ustalenia ilości wchłoniętego roztworu, wynoszącej jedenastokrotnie więcej od ciężaru suchej maty. Zaimpregnowaną matę powleczone 20%-owym roztworem elastomeru poliuretanowego w dwumetyloformamidzie w ilości 2,5-krotnie większej od ciężaru maty. Następnie matę zanurzano na 20 minut do 30%-owego wodnego roztworu dwumetyloformamidu w celu spowodowania koagulacji elastomeru, po czym z włókien wyekstrahowano polistyren za pomocą toluenu w temperaturze 65°—70°C. Otrzymany w ten sposób arkusz materiału o ciężarze właściwym 0,5—0,6 g/cm³ miał zbity strukturę wewnętrzną i umiarkowaną miękkość i wykazywał strukturę podobną do obuwniczej wierzchniej skóry naturalnej.

Właściwości materiału przedstawiono w tablicy 4.

11
Tablica 4.

	Skóra sztuczna według wynalazku	Skóra bydlęca (wierzch. chr.)	Skóra bydlęca (lakierowana)
Gramatura (g/m ²)	880	553	1160
Grubość (mm)	1,43	0,96	1,80
Ciężar właściwy (g/cm ³)	0,61	0,58	0,64
Wytrzymałość na rozciąganie (kG/cm ²)	55	57	88
Wytrzymałość na rozciąganie (kG/mm ²)	wzdłuż wszerz 1,28 x 1,2	1,97	1,63
Wydłużenie (%)	58 x 57	57	74
Wydłużenie trwałe (1-krotne) (%)	1,2	1,8	2,5
Wydłużenie trwałe (10-krotne) (%)	2,0	2,4	3,8
Wytrzymałość na rozdzielanie (kG)	3,3	3,2	5,3
Odporność na ścieranie	powyżej 10000	powyżej 10000	powyżej 10000
Przepuszczalność powietrza (min)	30	3	powyżej 2 godzin
Przepuszczalność wilgoci (g/m ²) dobę	1280	2580	530

Materiał ten można barwić lub uszlachetniać znanymi metodami przez natrysk, powlekanie lub laminowanie roztworami lub emulsjami polimerów albo przez wytłaczanie.

Przykład IV. Ze stopu mieszanki składającej się z 50 części nylonu 6 i 50 części polistyrenu wyprzędzono na wytłaczarce włókna, które poddano sześciokrotnemu rozciągnięciu, uzyskując włókna o grubości 1,5 denier. Włókna te poddano skręcaniu w ilości 18 skrętów na 2,5 cm, pocięto na długość 50 mm i przepuszczono przez maszynę do formowania włókniyny o bezładnym układzie włókien, a następnie przez dziewiarkę igłową w celu otrzymania włókniyny trójwymiarowej. Włókniinę zaimpregnowano 6%-owym czterowodorofuranowym roztworem poliuretanu, otrzymanego przez reakcję poliestru kwasu adypinowego i glikolu etylenowego z dwuizocyjaniano-dwufenylometanem z utworzeniem prepolimeru i następnie poddanie tego prepolimeru reakcji z dwuwodorotlenowym alkoholem. Włókniinę zanurzano następnie w wodzie w celu skoagulowania poliuretanu. Po wysuszeniu utworzony w ten sposób arkusz materiału zanurzono na 1 godzinę w toluenie o temperaturze 90°C w celu wyekstrahowania z włókien polistyrenu, po czym przemyto metanolem i wysuszono. Wykończony sposobem

według wynalazku arkusz materiału był miękkim i przypominał skórę naturalną o dużej elastyczności.

Przykład V. Jedną powierzchnię arkusza materiału, otrzymanego w przykładzie IV, opalono w celu usunięcia wystających włókien, po czym sprasowano na gorąco. Opaloną powierzchnię natryskiwano 7%-owym roztworem wielkocząsteczkowego poliuretanu z przykładu II w dwumetyloformamidzie, uzyskując bardzo cienką warstwę powłokową. Wytworzona w ten sposób skóra syntetyczna była bardzo podobna do skóry naturalnej.

Przykład VI. Ze stopu mieszanki, składającej się z 50 części politereftalanu etylenowego i 50 części polistyrenu wyprzędzono włókna, które po 5-krotnym rozciągnięciu miały grubość 2 denier. Z włókien tych uformowano trójwymiarową włókniinę w ten sam sposób jak w przykładzie IV. Włókniinę zaimpregnowano 6%-owym roztworem mieszaniny 60 części wielkocząsteczkowego poliuretanu z przykładu II i 40 części polistyrenu w dwumetyloformamidzie, a następnie w celu otrzymania warstwy licowej natryskano 5%-owym roztworem mieszaniny 40 części wielkocząsteczkowego poliuretanu, 30 części polichlorku winylu i 30 części polistyrenu w dwumetyloformamidzie. Włókniinę zanurzano następnie w wodzie w celu skoagulowania substancji impregnującej i powłokowej, po czym moczo w toluenie w temperaturze 80°C w celu całkowitego wyekstrahowania polistyrenu, a w końcu płukano w wodzie i wysuszono.

Przykład VII. Włókna wspólnie przędzone z mieszaniny 50 części poliakrylonitrylu i 50 części polialkoholu winylowego o grubości 1,5 denier skręccono w ilości 18 skrętów na 2,5 cm i pocięto na długość 25 mm, po czym uformowano z nich włókniinę o gramaturze 200 g/m² na maszynie do formowania włókniyny o bezładnym układzie włókien oraz na dziewiarcie igłowej. Włókniinę po sprasowaniu między gorącymi wałcami zaimpregnowano 6%-owym roztworem poliakrylanu metylu w toluenie i wyciśnięto przez przepuszczenie między gumowymi wałcami, pozostawiając 600%-o roztworu we włókniinie w przeliczeniu na ciężar suchej włókniiny.

Następnie roztworem tym natryskiwano powierzchnię włókniiny, po czym włókniinę zanurzano w wodzie o temperaturze 40°C w celu skoagulowania substancji impregnującej i powłokowej, a następnie moczo w wodzie o temperaturze 90°C w celu wyekstrahowania z włókien polialkoholu winylowego. Otrzymany arkusz materiału wypłukano w wodzie i wysuszono. Otrzymana skóra syntetyczna przypominała zarówno wyglądem zewnętrznym jak i strukturą i innymi właściwościami skórę naturalną.

Przykład VIII. Włókna o grubości 1,5 denier wspólnie przędzone z mieszaniny 50 części polistyrenu i 50 części politereftalanu etylenowego skręccono w ilości 20 skrętów na 2,5 cm i pocięto na długość 3 cm. Z otrzymanego włókna ciętego uformowano trójwymiarową włókniinę o gramaturze 250 g/m² w ten sam sposób jak w przykładzie VII. Włókniinę zaimpregnowano 6%-owym roztworem wielkocząsteczkowego poliuretanu, otrzymanego przez reakcję poliadypinianu etylenowego z dwuizocyjaniano-dwufenylometanem z utworzeniem

prepolimeru i następnie poddanie tego prepolimeru reakcji z dwuwodorotlenowym alkoholem, w dwumetyloformamidzie i acetonie zmieszanych w stosunku 1:1. Zaimpregnowaną włókninę wyciśnięto pomiędzy gumowymi wałcami, pozostawiając 600% roztworu we włókninie w przeliczeniu na ciężar suchej włókniny. Ten sam roztwór naniesiono ponownie na powierzchnię włókniny i po krótkim okresie czasu poddano koagulacji 30%-owym wodnym roztworem dwumetyloformamidu i wyciśnięto.

Otrzymany w ten sposób arkusz materiału zanurzono na 1 godzinę do toluenu o temperaturze 80°C w celu całkowitego wyekstrahowania polistyrenu z włókien, a następnie wypłukano i wysuszone. Tak otrzymana sztuczna skóra miała ten sam wygląd zewnętrzny, strukturę i inne właściwości, co skóra naturalna.

Przykład IX. Włókna wspólnie przędzone z mieszaniny 40 części nylonu 6 i 60 części polialkoholu winylowego rozciągnięto 6-krotnie w temperaturze 200°C, uzyskując włókno o grubości 1,5 denier. Włókna te skrecono w ilości 18 skrętów na 2,5 cm i pocięto na długość 50 mm, po czym uformowano z nich trójwymiarowaną włókninę. Włókninę tę zaimpregnowano 6%-owym dwumetyloformamidowym roztworem poliuretanu, otrzymanego przez reakcję poliestru glikolu etylenowego i kwasu ady-

pinowego z dwuizocyjanianodwufenylometanem i z alkoholem dwuwodorotlenowym, po czym zanurzono w wodzie w celu skoagulowania poliuretanu, a jednocześnie wyekstrahowania z włókien polialkoholu winylowego, a w końcu wypłukano w wodzie i wysuszone. Otrzymany arkusz materiału był bardzo miękki i podobny do skóry naturalnej o dużej elastyczności.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania skóry syntetycznej polegający na uformowaniu maty włóknistej z włókien, impregnowaniu maty roztworem lub emulsją zawierającą co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer i poddawaniu środka impregnującego koagulacji w procesie mokrym lub suchym, **znamienny tym**, że formuje się matę włóknistą z włókien przędzonych wspólnie z mieszaniny co najmniej dwóch wielkocząsteczkowych polimerów i poddaje ekstrakcji co najmniej jeden wielkocząsteczkowy polimer stanowiący jeden ze składników włókien za pomocą rozpuszczalnika, który jednocześnie nie jest rozpuszczalnikiem dla co najmniej jednego z wielkocząsteczkowych polimerów wchodzących w skład włókien.

Dokonano dwóch poprawek

