



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.04.1969 (P. 133284)

Pierwszeństwo: 30.04.1968 Republika
Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 18. 02. 1976

MKP D06n 3/14
C08g 22/44

Int. Cl.²
D06N 3/14
C08G 18/14

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Bruno Zorn, Artur Reischl, Dieter Dieterich, J. W.
Britain

Uprawniony z patentu: Bayer AG., Leverkusen (Republika Federalna
Niemiec); Mobay Chemical Company, Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

**Sposób wytwarzania mikroporowatych folii przepuszczających
parę wodną**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii o doskonałej przepuszczalności pary wodnej i bardzo dobrych właściwościach użytkowych.

Znany jest sposób wytwarzania folii przepuszczających parę wodną przez traktowanie wilgotnym powietrzem roztworu poliuretanów polieterowych w rozpuszczalnikach higroskopijnych i następne wymywanie rozpuszczalnika. Sposób ten jest żmudny, daje nierównomierne wyniki i dostarcza błony o często złej powierzchni i niewielkiej przepuszczalności pary wodnej.

Dotychczas można było wytwarzać tym sposobem błony przepuszczające parę wodną o potrzebnych właściwościach mechanicznych i trwałości, jakie są wymagane w przemyśle skórzanym, tylko w przypadku poliuretanomoczników. Jak wiadomo poliuretanomoczniki odznaczają się szczególnie wysoką wytrzymałością, odpornością na rysowanie i ciągliwością, ponadto bardzo niewielką termoplastycznością i bardzo niewielkim płynięciem na zimno.

Niewielka termoplastyczność w przypadku obróbki plastycznej jest jednak także wadą. Podatność na formowanie materiałów w podwyższonej temperaturze jest zła i z tego powodu np. wytłaczanie powierzchni lub sklejanie na gorąco jest bardzo utrudnione.

Przy wytwarzaniu mikroporowatych folii z poliuretanomoczników znanymi sposobami trzeba sto-

2

sować roztwory poliuretanomoczników w wysoko-wrzących rozpuszczalnikach, jak np. dwumetyloformamid. Ponieważ poliuretanomoczniki wytwarza się najczęściej w innym miejscu, niż mikroporowate folie, zachodzi konieczność transportowania dużych ilości rozpuszczalnika.

Poliuretanomocznik musi być rozpuszczony, przy stosunkowo niskim stężeniu i tak przesłany do miejsca obróbki, a po wykorzystaniu odzyskane rozpuszczalniki trzeba odesłać z powrotem do producenta. Można wprawdzie przeprowadzić poliuretanomocznik ze świeżo sporządzonego roztworu za pomocą wody w postać stałą i wysuszyć. Ponowne rozpuszczenie jest jednak możliwe tylko w bardzo 10 nielicznych przypadkach i także wówczas daje się przeprowadzić tylko ze znacznymi trudnościami, a jakoś wytworzonych z takich wtórnych roztworów, folii poliuretanowych, którym jak wiadomo stawia się bardzo duże wymagania, jest znacznie 15 pogorszona. Proces taki jest ponadto nieekonomiczny, gdyż oszczędza się wprawdzie na transporcie rozpuszczalnika, w miejsce tego jednak trzeba dwukrotnie sporządzać roztwory, koagulować i ponownie przerabiać rozpuszczalnik.

Istnieje zapotrzebowanie na materiał, który pod 25 względem wytrzymałości, przepuszczalności pary wodnej i właściwości użytkowych odpowiada w znacznej mierze naturalnej skórze, jednak z drugiej strony wykazuje pewną termoplastyczność, 30 która umożliwia jego obróbkę metodami stosowa-

nymi powszechnie w przypadku tworzyw sztucznych i skóry.

Do osiągnięcia tego celu nadają się wolne poliuretany. Nie dają się one jednak dobrze przeprowadzać w przepuszczające parę wodną folie przez koagulację za pomocą wilgotnego powietrza i następnie wymycie rozpuszczalnika. Otrzymane najpierw porowate żele tracą przy suszeniu praktycznie całkowicie swą porowatość odpowiednio do ich plastyczności.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania folii przepuszczających parę wodną, oznaczających się doskonałą przepuszczalnością pary wodnej i bardzo dobrymi właściwościami użytkowymi, które dają się dobrze wytłaczać, i formować termoplastycznie w podwyższonej temperaturze.

Niniejszy wynalazek umożliwia wytwarzanie przepuszczających parę wodną wyrobów warstwowych z poliuretanów, które można także wytwarzać w sposób ciągły na drodze prostej i łatwej do przeprowadzenia reakcji poliaddycji bezrozpuszczalnikowej w stanie stopionym itp., oraz które można przysyłać w dogodnej postaci, np. jako produkt granulowany.

W miejscu przeróbki granulowany produkt rozpuszcza się w wysokowrzących rozpuszczalnikach lub w mieszaninach wysokowrzących i niskowrzących rozpuszczalników i z otrzymanych roztworów wytwarza się przepuszczające parę wodną wyroby warstwowe.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania mikroporowatych, przepuszczających parę wodną wyrobów warstwowych przez rozpuszczenie.

a/ 90—70 części wagowych /w przeliczeniu na suchą substancję/ jednego lub więcej rozpuszczalnych w silnie polarnych rozpuszczalnikach poliuretanów wolnych od grup NCO—, otrzymanych przez reakcję zasadniczo liniowych, nie mieszających się z wodą związków wielowodorotlenowych ze stojącymi na końcu grupami OH i o ciężarze cząsteczkowym 500—5000 i niskocząsteczkowych dioli z dwuizocyjanianami

b/ 10—30 części wagowych /w przeliczeniu na suchą substancję/ jednego lub więcej wielocząsteczkowych, w przeważającej części liniowych wolnych od grup NCO— kationowych poliuretanów, które zawierają 8—30% wagowych grup uretanowych i ewentualnie mocznikowych i 0,5—2,0% wagowych czwartorzędowych amoniowych atomów azotu, przy czym kationową masę poliuretanową stosuje się jako zawiesinę lub roztwór koloidalny, a stężenie zawiesiny lub roztworu jest tak duże, że wprowadzona z nią do gotowej mieszaniny ilość wody wynosi poniżej 7% wagowych, w c) 200—2000 częściach wagowych rozpuszczalnego w wodzie, silnie polarnego rozpuszczalnika dla a) o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, ewentualnie przy jednoczesnej obecności niskowrzącego rozpuszczalnika, po czym roztwór, ewentualnie po uformowaniu, przeprowadza się w żel w wilgotnym powietrzu, następnie wymywa się rozpuszczalnik wodą lub mieszaniną rozpuszczalnika i nierozpuszczalnika. Przed przejściem roztworu w żel można dodać przynajmniej 2,5% wagowych (substancji suchej w od-

niesieniu do suchej substancji b) anionowych, syntetycznych garbników, które otrzymuje się w znany sposób z ewentualnie podstawionych kwasów arylosulfonowych, kwasów arylokarboksylowych, fenoli i aldehydu mrówkowego, ewentualnie z kwasem siarkowym lub jego solami i z innymi reagującymi z aldehydem mrówkowym związkami, albo też skoagulowane warstwy powierzchniowe ze składników a) i b) traktuje się wodnym roztworem tych garbników syntetycznych.

Sposób według wynalazku charakteryzuje się tym, że stosuje się produkt a) o zawartości grup uretanowych —NH—CO—O— od 6—20% i wytworzony przy stosunku NCO/OH wynoszącym od 0,99—1,15, korzystnie od 1,01—1,09, przy czym nie zawierający rozpuszczalnika produkt a) ma wytrzymałość na rozciąganie przynajmniej 100 kg/cm², twardość A według Shore'a od 35—90 i temperaturę mięknięcia powyżej 120°C.

Jako składnik a) stosuje się wielocząsteczkowe poliuretany, które nie zawierają ugrupowań mocznikowych, i które są wytworzone z wielocząsteczkowych zasadniczo liniowych nie mieszających się z wodą związków wielowodorotlenowych zawierających stojące na końcu grupy OH i mające ciężar cząsteczkowy 500—5000, niskocząsteczkowych dioli i dwuizocyjanianów.

Jako wielocząsteczkowe, zasadniczo liniowe związki wielowodorotlenowe zawierające stojące na końcu grupy wodorotlenowe stosuje się mieszane poliestry, poliestroamidy polieteru, poliacetale, poliwęglany lub poli-n-alkilouretany albo ich mieszaniny, również takie, które zawierają grupy estrowe, eterowe, amidowe, uretanowe, n-alkilouretanowe. Związki te powinny mieć ciężar cząsteczkowy od 500—5000 i temperaturę topnienia niższą niż 60°C, korzystnie niższą niż 45°C, ponieważ w innym przypadku w temperaturze około lub poniżej 0°C, zachodzi zbyt łatwo utwardzenie gotowych produktów przy jednoczesnej niepożądaną zmianie właściwości.

Szczególnie korzystne są poliestry z kwasu adypinowego i dwualkoholi lub mieszanin dwualkoholi, np. glikolu etylenowego, glikolu propylenowego, butandiolu-1,4; 2,2-dwumetylopropandiolu, heksandiolu-1,6, dwuhydroksymetylocykloheksanu, korzystnie z dioli lub mieszaniny dioli o pięciu lub więcej atomach węgla, gdyż tego rodzaju poliestry wykazują stosunkowo dobrą odporność na hydrolizę. Poliestry, otrzymywane z niewielkim rozdziałem ciężaru cząsteczkowego przez polimeryzację kaprolaktonu np. z glikolem dwuetylenowym, jak również poliwęglany stanowią także dobre materiały wyjściowe.

Doskonale odporne na hydrolizę poliuretany można otrzymać z polieterów, korzystnie z policzterometylenoeterodioli, które można ewentualnie stosować także w postaci mieszanych polieterów (przez w kondensowanie małych ilości tlenu propylenu lub epichlorohydryny, albo przez modyfikację grup końcowych, np. zastąpienie grup OH przez ugrupowanie $\text{—O—CO—N(alkil)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH—}$). Odpowiednie są również dla produktów odpornych na płomień poliepichlorohydryny ze stojącymi na końcu grupami OH w podanym zakresie ciężaru

cząsteczkowego. Szczególnie korzystne spośród związków wielowodorotlenowych są diole poliestrowe o średnim ciężarze cząsteczkowym od 900—3000, a zwłaszcza takie, które są zbudowane z 3 albo 4 składników.

Nie nadają się do zastosowania związki wielowodorotlenowe mieszające się z wodą, np. polietylenoeterodiele, ponieważ dają one poliuretany wchłaniające dużą ilość wody i pęczniejące w wodzie, na skutek czego tracą porowatość.

Jako dwuizocyjaniany stosuje się, ewentualnie w mieszaniu, alifatyczne, cykloalifatyczne, aryloalifatyczne, aromatyczne dwuizocyjaniany i heterocykliczne dwuizocyjaniany. Szczególnie korzystne są dwuizocyjaniany o budowie symetrycznej, np. dwufenylometano-4,4'-dwuizocyjanian, dwufenylo-dwumetylometano-4,4'-dwuizocyjanian, 2,2',6,6'-czterometylodwufenylometanodwuizocyjanian, dwufenylo-4,4'-dwuizocyjanian, dwufenyloetero-4,4'-dwuizocyjanian lub ich alkilowe, alkoksylowe albo chlorowcopodstawione pochodne, dalej toluileno-2,4- lub -2,6-dwuizocyjanian albo ich mieszaniny techniczne, dwuizopropylofenylenodwuizocyjanian, m-ksylilenodwuizocyjanian, p-ksylilenodwuizocyjanian i *a,a',a',a'*-czterometylo-p-ksylilenodwuizocyjanian, dalsze alkilo lub chlorowcopodstawione produkty, dimerowy toluileno-2,4-dwuizocyjanian, dwu(-3-metylo-4-izocyjanianofenylo) mocznik albo naftaleno-1,5-dwuizocyjanian. Alifatyczne dwuizocyjaniany, jak heksano-1,6-dwuizocyjanian, cykloheksano-1,4-dwuizocyjanian, dwucykloheksylometano-4,4'-dwuizocyjanian, 1-izocyjaniano-3-izocyjanianometylo-3,5,5-trójmetylocykloheksan albo 2,2,4-trójmetyloheksano-1,6-dwuizocyjanian można ewentualnie stosować, otrzymując produkty o bardzo mało zmienionym przy oświetlaniu zabarwieniu.

Z uwagi na łatwą dostępność i właściwości stosuje się korzystnie dwufenylometano-4,4'-dwuizocyjanian jak również heksano-1,6-dwuizocyjanian, m-ksylilenodwuizocyjanian i dwucykloheksylometano-4,4'-dwuizocyjanian oraz 2,4-(2,6)-toluilenodwuizocyjanian. Jako wyżej funkcjonalne poliizocyjaniany, które stosuje się ewentualnie w drugorzędnych ilościach, można wymienić np.: trójfenylometano-4,4'-trójizocyjanian, ester kwasu trój-(4-izocyjanianofenylo)-tiofosforowego, dalej poliizocyjaniany zawierające grupy biuretowe, jak otrzymany z 3 moli sześciometylenoizocyjanianu i 1 mola wody biureto-trójizocyjanian, albo poliizocyjaniany zawierające niskocząsteczkowe grupy uretanowe, np. z 3 moli 2,4-toluilenodwuizocyjanianu i 1 mola trójmetylopropanu. Należy dalej wymienić surowe, techniczne mieszaniny poliizocyjanianów, np. toluilenodwuizocyjanianu oraz szczególnie produkt fosgenowania surowych kondensatów anilinowo-formaldehadowych i trimeryzowany 2,4-toluileno-dwuizocyjanian.

Z niskocząsteczkowych dioli można wymienić np. glikol etylenowy, glikol dwuetylenowy, butandiol-1,4, butendiol-1,4, 1,6-heksandiol, glikol neopentylowy, N-metylo-dwu- β -hydroksyetylo/-amina, eter gliceryno-monoalkilowy, eter hydrochinono-dwu- β -hydroksyetylowy, dwuhydroksyetylodian. N,N'-dwuhydroksyetylopiperazyna.

W mniejszych ilościach można również stosować wielowodorotlenowe alkohole, jak gliceryna, trójmetyloloetan, trójmetylolopropan, heksanotriol-1,2,6 albo pentaerytryt. Stosowane glikole mogą także zawierać jeszcze grupy eterowe, estrowe, acetalowe, uretanowe lub N-alkilouretanowe. Korzystne są glikole o 4—10 atomach węgla.

Zastosowanie dioli z trzeciorzędowym azotem zwiększa przy tym zdolność zabarwiania się, polepsza odporność na działanie światła i umożliwia dalszą obróbkę, np. sieciowanie za pomocą np. związków działających silnie alkilująco.

Wytwarzanie wielocząsteczkowej masy poliuretanowej prowadzi się zasadniczo znanymi metodami. Korzystna jest poliaddycja przeprowadzona bez rozpuszczalnika, po czym otrzymany wielkocząsteczkowy poliuretan, który może zawierać jeszcze niewielkie ilości wolnych grup NCO— rozpuszcza się przed dalszą obróbką w odpowiednim rozpuszczalniku. Sposób wytwarzania poliuretanów wolnych od rozpuszczalnika jest np. opisany w niemieckich opisach patentowych nr 831772, 1029559, 962112, 1225380 i we francuskim opisie patentowym nr 1510261.

Korzystnie wytwarza się najpierw z wielkocząsteczkowego związku wielowodorotlenowego i stechiometrycznego nadmiaru dwuizocyjanianu prepolimer, zawierający końcowe grupy NCO—, i poddaje go reakcji ze składnikiem glikolowym. Jeszcze ciekłą mieszaninę reakcyjną wylewa się i wygrzewa w formach. Przy zastosowaniu poliestrów lub polieterów z pierwszorzędowymi końcowymi grupami OH— związki wielowodorotlenowe i niskocząsteczkowy diol albo mieszaninę niskocząsteczkowych dioli można także wprowadzić do reakcji równocześnie z dwuizocyjanianem. Reakcję prowadzi się w temperaturze 100—200°C, korzystnie 120—180°C.

W celu przyspieszenia reakcji można dodawać znane katalizatory, należy jednak uważać, aby wskutek dodania katalizatora nie następowało tworzenie się izocyjanianomoczanu w znacznej ilości, co spowodowałoby nierozpuszczalność produktu, a także aby nie pogorszyła się odporność produktu końcowego na hydrolizę. Korzystne jest dlatego stosowanie katalizatorów w całkowicie małych ilościach lub prowadzenie procesu bez katalizatorów.

Wytwarzanie poliuretanów prowadzi się korzystnie w sposób ciągły, przy czym składniki wprowadza się do komory mieszania równocześnie lub jeden po drugim poprzez pompy dozujące. Ciekłą mieszankę mieszanina reakcyjna przechodzi z komory mieszania na taśmę, na której zastyga. Przed lub po zgranulowaniu można stosować podgrzewanie.

W celu otrzymania poliuretanów nadających się do zastosowania w sposobie według wynalazku należy utrzymać stosunek NCO/OH między 0,99—1,15, korzystnie 1,01—1,09. Przy zastosowaniu wyłącznie dwufunkcyjnych składników reakcji stosunek NCO/OH musi wynosić przynajmniej 1,005, aby można było później osiągnąć wystarczającą przepuszczalność pary wodnej. Przy zastosowaniu także składników trójfunkcyjnych, np. trójmetylolopropanu albo trójizocyjanianu stosunek NCO/OH może również wynosić nieco poniżej 1,005 do około 0,990.

Zawartość grup uretanowych powinna dalej mieścić się w granicach od 6—20% produktu reakcji, aby zapewnić wystarczającą trwałość kształtu i przepuszczalność pary wodnej. Można to osiągnąć, jeśli w czasie syntezy poliuretanu stosuje się na 100 g produktu końcowego 0,12—0,32 równoważnika dwu- albo poliizocyjanianu. Ilość ta nie może być mniejsza, może być jednak zwiększona. Większa ilość niż 0,32 równoważnika NCO prowadzi jednak do stosunkowo twardych, sztywnych produktów, które są mniej użyteczne jako warstwy powłokowe do skóry syntetycznej.

Jako kryterium przydatności poliuretanu do wytwarzania folii przepuszczających parę wodną według niniejszego sposobu można przyjąć wytrzymałość jednorodnego materiału na rozciąganie, twardość według Shore'a i temperaturę mięknięcia.

Produkty addycji w postaci jednorodnej, tzn. nie porowatej błony, muszą wykazywać wytrzymałość na rozciąganie możliwie powyżej 100 kp/cm² i twardość według Shore'a powyżej 35. Temperatura mięknięcia powinna wynosić powyżej 100°C, korzystnie powyżej 120°C. W przypadku domieszania lub wbudowania do poliuretanów innych polimerów powyższe dane odnoszą się do tych kombinacji. I tak możliwe jest np. nadanie nie nadającemu się do stosowania, lepkiemu, tzn. zbyt miękkiemu poliuretanowi potrzebnych właściwości przez dodanie polichlorku winylu, dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie porowatych folii.

Wytrzymałość na rozciąganie izocyjanianowego produktu poliaddycji a) określa się według IUP 6 (patrz Das Leder, 1959, 16) na 4 cm próbkach z przezroczystej, wolnej od pęcherzyków folii, wytworzonej z roztworu polimeru i powinna mieć grubość 0,1—0,5 mm. Twardość określa się jako twardość Shore'a A według DIN 53505.

Stosując te składniki, uzyskuje się przy zachowaniu opisanych ograniczeń pożądane wartości wytrzymałości na rozciąganie, twardości i temperatury mięknięcia i otrzymuje się jednocześnie materiał dobrze jeszcze rozpuszczalny w wysoko-wrzących rozpuszczalnikach.

Jako składniki b) stosuje się poliuretany, które zawierają dostateczną ilość czwartorzędowych grup amoniowych, przez co poliuretany te uzyskują pewien hydrofilny charakter, przede wszystkim jednak zdolność tworzenia wodnych zawiesin lub nieprzezroczystych koloidalnych roztworów zasocjowanych cząsteczek.

Tego rodzaju kationowe poliuretany otrzymuje się np. w ten sposób, że przy syntezie poliuretanu stosuje się przynajmniej jeden składnik zawierający jeden lub więcej zasadowych trzeciorzędowych atomów azotu, a utworzony poliuretan z zasadowymi trzeciorzędowymi atomami azotu poddaje się reakcji ze środkami alkilującymi albo z nieorganicznymi lub organicznymi kwasami. Zasadniczo jest przy tym obojętne, w którym miejscu makrocząsteczki poliuretanu znajdują się zasadowe atomy azotu. Można jednak wyjść również z poliuretanów, zawierających reaktywne nadające się do czwartorzędowania atomy chlorowca, i poddać je reakcji z trzeciorzędowymi aminami. Dalej można także wytwarzać poliuretany przy wydłużającym

łańcuchy czwartorzędowaniu, np. wytwarzając z ewentualnie wysokocząsteczkowych dioli i izocyjanianów z reaktywnymi atomami chlorowca lub dwuizocyjanianów i chlorowcoalkoholi dwuchlorouretany i poddając te ostatnie reakcji z trzeciorzędowymi dwuaminami. Na odwrót ze związków z dwoma grupami izocyjanianowymi i trzeciorzędowych aminoalkoholi można wytwarzać dwutrzeciorzędowe dwuaminouretany i poddawać je reakcji z reaktywnymi związkami dwuchlorowcowymi. Oczywiście kationową masę poliuretanową można także wytwarzać przy zastosowaniu kationowego składnika wyjściowego w postaci soli, np. czwartorzędowego zasadowego polieteru lub izocyjanianu zawierającego czwartorzędowy azot. Te znane powszechnie sposoby są opisane np. w niemieckich opisach wyłożeńiowych nr nr 1.184.946, 1.178.586, 1.179.363 i w belgijskich opisach patentowych nr nr 653.223, 658.026, 636.799. Są tam również opisane stosowane do syntezy poliuretanów występujących w postaci soli materiały wyjściowe.

Zawartość czwartorzędowych grup amoniowych powinna wynosić około 0,5—2,0% wagowych, korzystnie 0,8—1,8% wagowych masy poliuretanowej. Produkty o mniejszej zawartości soli są mniej przydatne, gdyż dają one na ogół hydrofobowe zawiesiny o dużych cząstkach, które działają strącająco na składnik a). Natomiast produkty z zasadniczo więcej niż 2% czwartorzędowego azotu są już prawie rozpuszczalne w wodzie i są nieodpowiednie z powodu wysokiej hydrofilności.

W zależności od składu chemicznego i warunków wytwarzania, szczególnie jednak od zawartości czwartorzędowych grup amoniowych otrzymuje się wodno-koloidalne roztwory lub zawiesiny o wielkości cząstek od około 10—1000 mμ. Oczywiście zawiesiny mogą także zawierać jeszcze rozpuszczalniki organiczne w ilościach do około 50%, np. aceton lub dwumetyloformamid. Nie potrzeba zatem dla wytworzenia zawiesiny według niemieckich opisów wyłożeńiowych nr nr 1.184.946, 1.178.586 lub belgijskiego opisu patentowego nr 653.223 usuwać użytych rozpuszczalników z utworzonej zawiesiny i można ponadto stosować przy wytwarzaniu zawiesiny wysokowrzące rozpuszczalniki, np. dwumetyloformamid.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie poliuretany wytworzone z wysokocząsteczkowych związków wielowodorotlenowych o ciężarze cząsteczkowym 500—5000, poliizocyjanianów, zasadowego czynnika przedłużającego łańcuch z trzeciorzędowymi, korzystnie podstawionymi alifatycznymi atomami azotu, jak np. N-metylodwuetaanoloamina, N,N-dwu (4-aminopropyl)-metyloamina i ewentualnie z dalszych, niezasadowych czynników przedłużających łańcuch, jak korzystnie dwualkoholi a także dwuamin, wody, hydrazyny lub podstawionych hydrazyn. Korzystnie masa poliuretanowa, w przeważającej mierze liniowa, rozpuszczalna na zimno w rozpuszczalnikach organicznych jak dwumetyloformamid zawiera 5—12% N-metylodwuetaanoloaminy.

Z wbudowanego tutaj do masy poliuretanowej trzeciorzędowego azotu czwartorzęduje się 10—60% za pomocą środka alkilującego, np. siarczanu

dwumetylowego, eteru metylochlorometylowego, siarczanu dwuetylowego, bromoetanolu, i 30—70% neutralizuje się za pomocą kwasu, np. kwasu solnego, kwasu mlekowego, kwasu octowego w obecności wody. 10—20% trzeciorzędowego azotu nie przeprowadza się na ogół w sól.

Korzystnie stosuje się, przynajmniej częściowo, dwu- lub trójfunkcyjne środki alkilujące, np. dwubromobutan, dwuchlorek p-ksylilenu, 1,3-dwumetylo-4,6-dwuchlorometylobenzen, metylenodwubromoacetamid, ester kwasu trójmetylopropiono-trójchlorooctowego oraz dwu- lub trójfunkcyjne kwasy o wartościach pK poniżej 4, np. kwas fosforowy, kwas szczawiowy, kwas siarkowy każdorazowo jako roztwór wodny, przy czym reagują one w przeważającej mierze monofunkcyjnie i następnie w gotowej mikroporowatej folii spełniają funkcję usieciowującą.

W celu dalszego usieciowania można oczywiście do zdyspergowanych poliuretanów wbudować także np. grupy metyloeterowe.

Koloidalne roztwory lub zawiesiny wolne od rozpuszczalników organicznych wytwarza się z możliwie wysoką zawartością substancji stałej, np. 40—65%, gdyż zbyt duża zawartość wody zmniejsza skuteczność produktów w procesie koagulacji. Jeśli zawiesina zawiera jeszcze rozpuszczalniki organiczne, wówczas zawartość substancji stałych może być także mniejsza, np. 25—50%. W każdym przypadku stężenie zawiesiny lub roztworu musi być tak duże, aby wniesiona z nim do gotowej mieszaniny ilość wody wynosiła poniżej 7% wagowych.

Jako rozpuszczalnik c) stosuje się silnie polarne rozpuszczalniki dla poliuretanu a) o temperaturze wrzenia powyżej 100°C, zawierające korzystnie grupy amidowe lub sulfotlenkowe, zwłaszcza N,N'-dwumetyloformamid, dwumetylosulfotlenek i ich mieszaniny.

Niskowrzące rozpuszczalniki, np. keton metyloetylowy, aceton, czterowodorofuran, octan etylu, chlorek metylenu, 1,2-dwuchloropropan, można stosować w ilościach do około 100% ilości silnie polarnego wyżej wrzącego rozpuszczalnika jako rozcieńczalnik.

W celu wytworzenia mieszaniny rozcieńcza się wodną kationową zawiesinę poliuretanu b) korzystnie najpierw za pomocą rozpuszczalników c), celowo stosując mieszkadło szybkoobrotowe. Ten opalizujący do lekko nieprzezroczystego roztwór łączy się mieszając z roztworem poliuretanu a). Korzystne może być dodatkowe podgrzanie np. do temperatury 60—100°C; wystarczy jednak często wymieszanie tych roztworów na zimno. Korzystnie jest pozostawić tę mieszaninę przed formowaniem i żelowaniem na 12—24 godziny albo jeszcze dłużej, np. 1—2 tygodnie. Można ją następnie ponownie krótko wymieszać i po odpowietrzeniu jest gotowa do użycia. Można jednak ogrzewać mieszaninę, mieszając, w ciągu 10 minut do kilku godzin do temperatury 40—100°C i po ostudzeniu nadaje się do bezpośredniego użycia.

Stosunek poliuretanów a) i b) w mieszaninie zależy w pewnej mierze od użytych każdorazowo składników, mieści się jednak w granicach 90—

70% wagowych, korzystnie 85—75% wagowych, składnika a) i 10—30% wagowych, korzystnie 15—25% wagowych, składnika b), każdorazowo w przeliczeniu na suchą substancję. Najodpowiedniejszy stosunek dla osiągnięcia pożądanej przepuszczalności pary wodnej można łatwo ustalić za pomocą prostych doświadczeń. Stężenie rozpuszczonej mieszaniny może się wahać w szerokich granicach, korzystnie jednak wynosi 10—35% wagowych, najkorzystniej 15—25% substancji stałej.

Stosując roztwory o mniejszym stężeniu, można uzyskać przy koagulacji folie o nieefektywnej powierzchni, natomiast stosując większe stężenia, można spowodować pogorszenie porowatości. Korzystnie jest stosować w podanych granicach tym więcej składnika b) w mieszaninie, im grubsza warstwę roztworu się nanosi, gdyż w ten sposób polepsza się żelowanie i przepuszczalność pary wodnej.

Stężenie wodnych zawiesin kationowego poliuretanu b) dobiera się w taki sposób, aby w mieszanym roztworze gotowego do żelowania poliuretanu zawartość wprowadzonej wody wynosiła mniej niż 7% wagowych, korzystnie tylko 3—5% wagowych. Wodne zawiesiny powinny dlatego wykazywać możliwie duże stężenie, np. 40—60% wagowych, kationowego poliuretanu.

Gotowy mieszany roztwór powinien mieć przy 20°C lepkość 1—30 minut, korzystnie 2—10 minut, mierzoną w naczyniu Ford'a z dyszą wypływową 6 mm. Przed pomiarem roztwór należy dobrze wymieszać, gdyż wykazuje on niekiedy tiksotropię i w przypadku niewystarczającego wymieszania bryłki żelu mogą błędnie wskazywać na wyższą lepkość.

Do mieszanego roztworu można dodawać zwykle rozpuszczalne w wodzie anionowe, kwaśne albo substatywne lub zasadowe barwniki, stosowane do barwienia wyrobów włókienniczych i skóry albo pigmenty organiczne lub nieorganiczne. Barwniki powinny rozpuszczać się w wybranym rozpuszczalniku. Gdyby poszczególne barwniki nie były rozpuszczalne w rozpuszczalniku, wówczas można wykoagulowaną folię po wymyciu rozpuszczalnika barwić np. w temperaturze 50—70°C w kąpeli wodnej. Można dalej w celu modyfikacji właściwości gotowych folii dodawać polimery winylowe do 50% wagowych, w przeliczeniu na zawartość stałej substancji, albo kopolimery octanu etylenowinyloвого, które ewentualnie zostały wstępnie zhydroлизоване.

W celu wytworzenia folii nanosi się roztwór na porowate lub nieporowate podłoże, np. przez powlekanie, wylewanie lub raklowanie. Grubość warstwy ustala się zależnie od pożądanej końcowej grubości gotowej folii. Najczęściej wystarcza grubość warstwy roztworu od 0,5—2,0 mm.

Podłoże porowate stosuje się wówczas, gdy ma ono być pokryte bezpośrednio masą poliuretanową. Jako podłoże porowate znajdują zastosowanie np. tkaniny, dzianiny, runo, pilśnie.

Podłoże nieporowate, np. płyty szklane, taśmy metalowe (ewentualnie z pożądaną strukturą powierzchni, albo pasma tkaniny pokryte tworzywami sztucznymi, np. nadfluoropolietylenem, stosuje

się w takim przypadku, gdy potrzebne są porowate folie poliuretanowe, które mogą być nałożone zwykłym odwracalnym sposobem na podłoże porowate, np. mają być naklejane. W ten sposób można pokrywać np. drewno, wyprawioną dwoinę, tkaninę, papier i tkane oraz nietkane wyroby włókiennicze, mury i metale.

Porowate lub nieporowate podłoże pokryte roztworem można teraz poddawać najlepiej działaniu przepływającego wilgotnego powietrza, korzystnie w temperaturze 10–40°C i korzystnie przy względnej wilgotności powietrza 60–99, a zwłaszcza 80–98%, do wystąpienia żelowania roztworu, co nastąpi zależnie od grubości warstwy przeważnie po 1–30 minutach, szczególnie po 10–30 minutach, niekiedy również później, w szczególności przy nieruchomym powietrzu dopiero po około 1–10 godzinach. Warstwa poliuretanowa nie może przy tym ulec widocznemu zmętnieniu. Stwierdza się jednak lekkie zestalenie lub żelowanie, tzn. płynność silnie się zmniejsza i część rozpuszczalnika została oddzielona.

Wchłanianie wilgoci jest w tym stanie niewielkie. Wystarczy tak wymierzyć warunki żelowania, aby pobieranie wilgoci w mieszanym roztworze poliuretanowym wynosiło około 2–4%, tzn. zawartość wody wzrasta do ponad 7% wagowych, włącznie z ilością wody wprowadzoną z zawieszoną poliuretanową b) przy wytwarzaniu mieszanego roztworu poliuretanowego. Warunki żelowania i potrzebne pobieranie wody zależą od ruchu powietrza i wilgoci podczas procesu żelowania, od użytych składników, ich stosunku w mieszaninie i stężenia, oraz od grubości naniesionej warstwy roztworu. Najkorzystniejsze warunki dla określonych pożądanych wartości przepuszczalności pary wodnej można jednak ustalić łatwo na drodze prostych doświadczeń wstępnych.

Masę żelowaną lub nieżelowaną na podłożu zanurza się wraz z podłożem w nierozpuszczalniku dla mieszaniny poliuretanowej, który rozpuszcza jednak rozpuszczalnik, korzystnie w wodzie lub w mieszaninie rozpuszczalnik-nerozpuszczalnik, korzystnie mieszaninie dwumetyloformamidu z wodą i rozpuszczalnik wylugowuje się korzystnie w kąpielach o zmniejszającym się stężeniu rozpuszczalnika. Można to przeprowadzić przez poruszanie cieczy i wielokrotną zmianę kąpeli oraz wyciśnięcie wystarczająco zestalonej folii znanym ciągłym sposobem. Zależnie od sposobu folia może przy tym pozostawać na podłożu lub być od niego oddzielona. To ostatnie jest bardziej korzystne, jeśli mieszany roztwór poliuretanowy w celu wytworzenia porowatej folii był ewentualnie żelowany i koagulowany na nieporowatym podłożu. Czas pozostawania w pierwszej kąpeli powinien wynosić przynajmniej jedną minutę.

Stosunek nierozpuszczalnika, w szczególności wody do rozpuszczalnika wynosi 95:5 do 5:95 części, korzystnie 50:50 do 20:80 w pierwszych kąpielach. Zamiast bardziej korzystnej wody można stosować także inne, w zasadzie nie powodujące pęcznienia poliuretanu nierozpuszczalniki, np. metanol, etanol i inne. Stosując w pierwszej kąpeli mieszaninę przynajmniej 70%, korzystnie 75–90%

rozpuszczalnika (korzystnie dwumetyloformamidu) i 30%, korzystnie 25–10% nierozpuszczalnika (w szczególności wody) można zrezygnować z żelowania lub je silnie ograniczyć. Przy wyciśnięciu rozpuszczalnika można porowatą folię poliuretanową traktować korzystnie np. 2,5–25%-owym wodnym roztworem jednego lub więcej anionowych syntetycznych garbników. W ten sposób poprawia się dotyk i często także przepuszczalność pary wodnej.

Jako syntetyczne anionowe garbniki można stosować zwykle produkty handlowe, zasadniczo otrzymane z ewentualnie podstawionych kwasów arylosulfonowych, arylokarboksylowych, fenoli i aldehydu mrówkowego, ewentualnie z kwasem siarkowym lub jego solami i dalszymi związkami reagującymi z aldehydem mrówkowym w znany sposób. Do składników reagujących z aldehydem mrówkowym należą kwas fenolosulfonowy, kwas krezolosulfonowy, kwas naftalenosulfonowy, pikatechina, fenol, o-chlorofenol, kwas salicylowy, kwas fenoksyoctowy, dwuhydroksyfenylosulfon, 4,4'-dwhydroksydwufenyldwumetyloetan, rezorcyna, kwas ligninosulfonowy, kwas dwufenyloeterosulfonowy jak również w kombinacji z wcześniej wymienionymi np. mocznikiem i naftalenem.

Szczególnie korzystne jest zdyspergowanie anionowego syntetycznego garbnika lub mieszaniny garbników od razu w mieszanym roztworze poliuretanowym, zawierającym ewentualnie barwniki. Korzystnie dysperguje się przedtem garbnik w opisanym pod c) rozpuszczalniku. Istotne jest przy tym, aby garbnik stosować w postaci kwaśnej lub alkalicznej. Zastosowana ilość wynosi na ogół powyżej 2,5% wagowych, korzystnie 5–100% wagowych, odniesionych do kationowego poliuretanu b) obliczone jako sucha substancja zarówno w odniesieniu do garbnika jak i kationowego poliuretanu. Przy tym sposobie pracy proces żelowania ulega przyspieszeniu, a przepuszczalność pary wodnej wzrasta jeszcze szczególnie znacznie.

Gotową folię, wykoagulowaną i wolną od rozpuszczalnika odwadnia się np. przez wysuszenie. Temperatura suszenia musi być niższa od temperatury mięknięcia folii poliuretanowej. Korzystnie stosuje się temperatury 20–100°C, a zwłaszcza 50–70°C oraz przepływ powietrza lub niższe temperatury i zmniejszone ciśnienie.

Suche albo jeszcze mokre, ewentualnie wyciśnięte folie można obrabiać korzystnie jeszcze z roztworami lub zawieszinami olejów mineralnych, roślinnych lub zwierzęcych, albo również olejów polisiloksanowych lub innych produktów syntetycznych, które stosuje się do natłuszczania skór. Obróbka ta może dać w efekcie dalsze zwiększenie przepuszczalności pary wodnej, przede wszystkim jednak powoduje istotną poprawę odporności na tarcie. Ponadto poprawia się jeszcze dodatkowo dotyk folii.

Jeśli produkty te rozpuszczają się w mieszanym roztworze poliuretanowym, mogą być już tam wprowadzone. Korzystne stosunki ilościowe wynoszą 1–10% wagowych w przeliczeniu na suchą mieszaninę poliuretanową.

Z nadających się do zastosowania produktów można wymienić np. olej parafinowy, surowy lub

sulfonowany olej spermacetowy, tłuszcz kokosowy albo olej rycynowy, oleje dwumetylopolisiloksanowe, oleje fenylometylopolisiloksanowe, alkohol olejowy, izocyjanian stearylowy, produkty reakcji sulfochlorowanych długołańcuchowych węglowodorów alifatycznych z amoniakiem lub aminami.

Folie wytworzone sposobem według wynalazku w celu udoskonalenia wyglądu można zaopatrzyć w apreturę i wytłaczać lub kalandrować. Poszczególne etapy procesu od nanoszenia roztworu aż do suszenia można korzystnie przeprowadzać w sposób ciągły. Otrzymane folię można stosować głównie jako sztuczną skórę do wyrobu obuwia, wyrobów tapicerskich, rymarskich lub pokryć.

Wytwarzanie poliuretanów poliestrowych (receptury podano w tablicy 1).

Metoda adduktu wstępnego: W mieszalniku zadaje się poliester zawierający odwodnione grupy wodorotlenowe w temperaturze 80—130°C podaną ilością polizocyjanianu i miesza się około 10 minut. Następnie działa się zależnie od aktywności w odpowiedniej temperaturze czynnikiem przedłużającym łańcuch, tak ażeby temperatura końcowa możliwie nie przekroczyła 200°C. Najczęściej stosuje się temperaturę od 120—170°C. Ewentualnie w celu zakończenia reakcji stosuje się dalsze ogrzewanie w ciągu 1—10 godzin w temperaturze 80—110°C.

Produkt reakcji oziębiony do temperatury pokojowej po zgranulowaniu przeprowadza się do roztworu. Otrzymuje się na ogół niejednorodny organiczny układ z cząsteczkami koloidu i żelu, który można przerabiać jak roztwór właściwy.

Metoda jednostopniowa: Bezwodną mieszaninę podanych w tablicy wielko- i niskocząsteczkowych związków, zawierających grupy wodorotlenowe, ogrzaną do temperatury 60—130°C miesza się dokładnie z przewidzianą ilością polizocyjanianu. Temperatura reakcji wzrasta przy tym w zależności od reaktywności polizocyjanianu, ewentualnie przy współdziałaniu katalizatora, do 200°C. W razie potrzeby ogrzewa się włąny do pojemnika produkt w temperaturze około 100°C tak długo, aż zawartość izocyjanianu jest niższa od 2% wagowych, korzystnie poniżej 0,3% wagowych. Zawartość izocyjanianu można ewentualnie zredukować przez następne rozpuszczenie za pomocą katalizatorów i przez gotowanie pod chłodnicą zwrotną.

Rozdrobniony materiał przeprowadza się jak w sposobie I w roztwór lub mikrożel.

Tablica

1	2	3	4	5	6	7
A	68,0	I	26,6	5,4 B	V	178
B	54,7	II	35,6	9,7 B	E	118
C	54,9	II	28,8	16,3 H	E	126
D	64,7	II	23,8	11,5 H	E	138

Wartości w powyższej tablicy podano w częściach wagowych.

Objaśnienia:

Kolumna 1 — oznaczenie przykładu przeprowadzenia sposobu

Kolumna 2 — wielkocząsteczkowy poliester zawierający stojące na końcu grupy wodorotlenowe

Mieszany poliester kwasu adypinowego o następujących składnikach glikolowych:

I: Heksandiol-(1,6): 2,2-dwumetylopropandiolu-(1,3) w stosunku 22:12; liczba wodorotlenowa 62, liczba kwasowa 1.

II: butandiol-(1,4): glikol etylenowy w stosunku 1:1; liczba wodorotlenowa 56, liczba kwasowa 1.

Kolumna 3 — dwufenylometano-4,4'-dwuizocyjanian

Kolumna 4 — czynnik przedłużający łańcuch

B = 1,4-butandiol

H = eter dwu-(β-hydroksyetylo)-hydrochinonowy

Kolumna 5 — sposób wytwarzania

V = metoda adduktu wstępnego

E = metoda jednostopniowa

Kolumna 6 — maksymalna temperatura reakcji w °C.

Kolumna 7 — stężenie roztworu dwumetyloformamidu.

Kationowy poliuretan E: 8 kg poliestru, wytworzonego z kwasu ftalowego, kwasu adypinowego i glikolu etylenowego w stosunku 1:1:2,2, o liczbie wodorotlenowej 64, zawartość wody mniej niż 0,3% poddaje się w ciągu 90 minut w temperaturze 100°C reakcji z 2,16 kg toluilenodwuizocyjanianu (mieszanina izomerów 65:35). Do otrzymanego lepkiego adduktu wstępnego dodaje się kolejno 5 litrów acetonu o zawartości wody 0,24%, 800 g N-metylodwuetańolaminy i ponownie 4,4 litra acetonu i miesza się w temperaturze 50°C dotąd, aż lepkość wyniesie 2000 centipoise'ów. Potem dodaje się roztwór 244 g 1,3-dwumetylo-4,6-dwuchlorometylobenzenu w 1 litrze acetonu, a następnie 4,4 litra acetonu. Po uzyskaniu lepkości 4000 centipoise'ów wprowadza się kolejno 8 g dwubutyloaminy w 160 ml acetonu, 277 g 85% kwasu fosforowego i 106 g fosforanu trójetylowego w 1 litrze wody oraz 14 litrów wody. Po oddestylowaniu acetonu otrzymuje się 52%-owy nieprzezroczysty, lepki, koloidalny roztwór poliuretanu.

Przykład I. 200 części wagowych 20%-go roztworu poliuretanu A (według tablicy) w dwumetyloformamidzie wymieszano z mieszaniną 20 części wagowych kationowej zawiesziny poliuretanu E i 40 części wagowych dwumetyloformamidu. Następnie domieszano zawiesziną 5 części wagowych handlowego sproszkowanego białoskórniczego garbnika syntetycznego (na bazie sulfometylowanego produktu kondensacji otrzymanego z dwuhydroksydwufenylosulfonu i aldehydu mrówkowego) w 10 częściach dwumetyloformamidu. Mieszaninę pozostawiono w ciągu 94 godzin w temperaturze 20—24°C i następnie naniesiono ją za pomocą urządzenia do raklowania w warstwie

o grubości 1,6 mm na taśmę stalową, potem na taśmie stalowej przeprowadzono w ciągu 20 minut przez tunel z przepływającym powietrzem o temperaturze 25°C i względnej wilgotności 88—89%, a następnie zanurzono w wodzie. Po 10 minutach kąpieli zdjęto utworzoną błonę z taśmy stalowej, nawodniono przez 3 godziny w świeżych kąpielach, następnie wyciśnięto pięciokrotnie zanurzając za każdym razem w wodzie, i potem wysuszuje w temperaturze 80°C. Otrzymało równomierną, białą, porowatą folię o przepuszczalności pary wodnej 2,5 mg/cm² · h (mierzonej według IUP 15, „Das Leder” 1961, str. 86—88).

W przypadku podgrzania mieszaniny poliuretanowej przed raklowaniem w ciągu 1 godziny w temperaturze 80°C i poddania jej po oziębieniu opisanej wyżej obróbce otrzymano folię o przepuszczalności pary wodnej 18,2 mg/cm² · h. Jeśli pierwsza kąpiel koagulująca zawiera 80% dwumetyloformamidu i 20% wody, wówczas można zrezygnować z żelowania w wilgotnym powietrzu. Poddając koagulacji sam roztwór poliuretanu A, tzn. bez dodatków stosowanych według wynalazku, otrzymuje się nierównomierne błony z przezroczystymi, a tym samym praktycznie nie przepuszczającymi pary wodnej plamami.

Porowate folie można stosować np. do pokrywania dwoiny wyprawionej, runa lub wyrobów włókienniczych. Jako klej stosuje się korzystnie roztwór poliuretanu-poliizocyjanianu, który nanosi się na folię i nośnik w postaci nieciągłej warstwy albo natryskuje w postaci niteczek. Po sprasowaniu i wygrzaniu folię można poddać wykończeniu za pomocą zabarwionych i/lub pigmentowanych roztworów poliuretanu-poliizocyjanianu lub zawiesin polimeru.

Przykład II. 100 g 20%-go roztworu polimeru B (według tablicy) wymieszano kolejno z mieszaniną złożoną z 10 g kationowej 52%-ej zawiesiny poliuretanowej i 10 g dwumetyloformamidu oraz z mieszaniną złożoną z 2,5 g garbnika według przykładu I w 28 g dwumetyloformamidu i następnie ogrzewano w zamkniętym naczyniu w ciągu jednej godziny mieszając w temperaturze 60°C pod chłodnicą zwrotną. Po oziębieniu powleczono 1,5 mm warstwą odpowietrzonego roztworu taśmę poliestrową, zaopatrzoną w ujemnie licowaną powierzchnię, poddano w ciągu 10—15 minut działaniu przepływającego powietrza o temperaturze 20°C i wilgotności względnej 95%, a następnie wymywano dwumetyloformamid w kilku kolejnych kąpielach w ciągu 1 godziny. Po wysuszeniu w temperaturze 80—90°C folia wykazywała przepuszczalność pary wodnej 20 mg/cm² · h. Bez zastosowania dodatków według wynalazku nie otrzymano jednolitej porowatej folii.

Przykład III. Zmieszano 20%-we roztwory poliuretanowe B i C i poddano je obróbce na porowate folie za pomocą tych samych dodatków, jak w przykładzie I. Po wysuszeniu folii przepuszczalność pary wodnej wynosiła 15—16 mg/cm² · h. Bez dodatków nie otrzymano jednolitych porowatych błon.

Przykład IV. Mieszaninę złożoną z 200 części

ci wagowych roztworu poliuretanowego jak w przykładzie D podanym w tablicy, 21 części wagowych dwumetyloformamidu, 8,8 części wagowych kationowego roztworu poliuretanowego i 2,3 części wagowych garbnika użytego w przykładzie I w warstwie grubości 1,8 mm na taśmie teflonowej poddano w ciągu 12 minut działaniu przepływającego powietrza o temperaturze 25°C i wilgotności względnej 91%, a następnie wymywano rozpuszczalnik wodą w ciągu 2 godzin. Po wysuszeniu otrzymano folię o przepuszczalności pary wodnej 16 mg/cm² · h.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania mikroporowatych folii przepuszczających parę wodną, **znamienny tym**, że rozpuszcza się

a) 90—70 części wagowych wielkocząsteczkowego poliuretanu wolnego od grup NCO nie zawierającego grup mocznikowych oraz zawierającego około 6—20% grup poliuretanowych, wytworzonych przy stosunku NCO/OH od 0,99—1,15, przy czym wytrzymałość poliuretanu na rozciąganie wynosi co najmniej 100 kp/cm², a twardość A według Shore'a 35—85, zaś temperatura mięknienia powyżej 120°C,

b) 10—30 części wagowych w przeważającej części liniowego wielkocząsteczkowego poliuretanu wolnego od grup NCO, zawierającego 8—35% wagowych grup uretanowych i 0,5—2,0% wagowych czwartorzędowych grup amoniowych w postaci wodnej zawiesiny lub roztworu koloidalnego w

c) 200—2000 częściach wagowych rozpuszczalnego w wodzie, silnie polarnego rozpuszczalnika dla a) o temperaturze wrzenia powyżej 100°C i usuwa się rozpuszczalnik c) za pomocą wody lub mieszaniny wody i rozpuszczalnika c), a następnie suszy się otrzymaną mikroporowatą folię,

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór składników a), b) i c) żeluje się przed usunięciem rozpuszczalnika.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że roztwór składników a), b) i c) formuje się na podłożu przed żelowaniem.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ilość wody zawartej w roztworze składników a), b) i c) jest niższa niż 7% wagowych.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wraz z rozpuszczalnikiem c) stosuje się dodatkowy niskowrzący rozpuszczalnik.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do roztworu składników a), b) i c) dodaje się przed żelowaniem co najmniej 2,5% wagowych, w odniesieniu do ilości składnika b), anionowego syntetycznego garbnika.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że mikroporowatą folię poddaje się następnie obróbce za pomocą roztworu syntetycznego anionowego garbnika.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że poszczególne mieszaniny rozpuszczalnika c) i wody mają malejącą zawartość rozpuszczalnika i na koniec do usunięcia rozpuszczalnika c) stosuje się czystą wodę.

