



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 02.12.1970 (P. 144762)

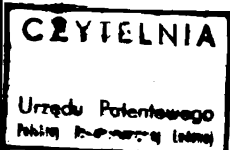
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 30.04.1976

MKP B29d 27/00

Int. Cl.² B29D 27/00



Twórcy wynalazku: Charles Joseph Lattarulo, Frank Peter Civardi

Uprawniony z patentu: Inmont Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania elastycznej mikroporowatej folii o wykończeniu skóropodobnym

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elastycznej, mikroporowatej folii, o wykończeniu skóropodobnym.

Znany jest z opisu patentowego francuskiego nr 1 522 739, sposób wytwarzania folii mikroporowatej, nadającej się na wierzchy obuwia zamiast skóry naturalnej, mającej górną warstwę z mikroporowatego tworzywa sztucznego, na przykład poliuretanu, w którym powierzchnię tworzywa natryskuje się kropelkami rozpuszczalnika, tak aby częściowo zdeformować porowatą strukturę tworzywa sztucznego i wytworzyć powierzchnię, której wygląd przypomina skórę naturalną, oraz by nadać tej powierzchni lepszą odporność na nasiąkanie wodą, lepszą odporność na ścieranie, oraz zmniejszyć wielkość porów powierzchniowych, a tym samym podatność na brudzenie, ciemnienie powierzchni i nadać jej lico upodabniające ją do powierzchni skóry cielejącej.

W znanym sposobie przesuwają się folię mikroporowatą pod dyszą natryskową, z której wytryska rozpuszczalnik w postaci drobnych kropelek, na przykład N,N-dwumetyloformamid, a następnie przesuwają się ją pod strumieniem gorącego powietrza, które uderza o jej powierzchnię. W przypadku użycia folii barwionej na czarno lub pigmentowanej na czarno, powierzchnia po natrysku ma początkowo wygląd ciemnoszary, matowy, lecz gdy napotyka na gorący podmuch, którego temperatura w miejscu zetknięcia się z powierz.

2

folii wynosi od 40—100°C, przybiera ona barwę czarną o większym połysku. Wydaje się, że wynika to z wywołanego przez ciepło stapiania lub płynięcia rozpuszczalnika na powierzchni mieszaniny i materiału polimerycznego folii, która to mieszanina ma niższą temperaturę topnienia, niż sam materiał polimeryczny.

Znany sposób ma jednak pewne wady. Po pierwsze, na powierzchni obrabianego materiału powstają często smugi, pomimo stosowania bardzo równomiernego natrysku rozpuszczalnika. Ponadto, folia obrabiana w taki sposób ma mniejszą elastyczność na zimno, mierzoną w trakcie próby na elastyczność, przeprowadzanej zgodnie z ASTM D 2097-62T, przy pomocy maszyny Newark Leather Finish Co. do prób na elastyczność, w atmosferze o temperaturze 0°C.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania elastycznej i mikroporowatej folii o wykończeniu skóropodobnym, który nie ma wad sposobów stosowanych dotychczas.

Cel wynalazku został osiągnięty przez to, że powierzchnię zawierającą głównie mikroporowatą, termoplastyczny, elastomeryczny, przepuszczalny dla pary wodnej materiał poliuretanowy zrasza się lub nadrukowuje roztworem termoplastycznego, elastomerycznego poliuretanu w rozpuszczalniku zawierającym rozproszony pigment. Roztwór zawiera od 1 do 20% wagowych poliuretanu w rozpuszczalniku i od 0,1 do 1% wagowo pigmentu.

Stosunek pigmentu do poliuretanu wynosi co najmniej 1:50. Następnie przed usunięciem rozpuszczalnika z powierzchni podgrzewa się powierzchnię do temperatury niższej od temperatury topnienia materiału poliuretanowego przez podgrzanie otaczającego powietrza do temperatury co najmniej 40°C dla miejscowego zdeformowania mikroporowatej struktury powierzchni, stopienia rozpuszczalnika na powierzchni i utworzenia cienkiej, przepuszczalnej dla pary wodnej stopionej warstwy poliuretanu, o grubości do około 12 mikronów. Po tym suszy się powierzchnię dla usunięcia rozpuszczalnika przez odparowanie. Stosuje się taką ilość pigmentu i poliuretanu która zwiększa ciężar materiału mniej niż 12 gramów na metr kwadratowy.

Sposób według wynalazku pozwala również na całkowite, lub w znacznym stopniu, uniknięcie widocznych smug, oraz na znaczne poprawienie trwałości elastyczności folii. Ponadto powyższe korzyści, jak również pożądany wygląd skóropodobny osiąga się sposobem według wynalazku przy stosunkowo niewielkiej ilości rozpuszczalnika.

Stwierdzono, że sposób ten jest w wysokim stopniu korzystny, wówczas gdy pigment jest czarny i mikroporowata folia, która jest natryskiwana, zawiera czarny barwnik lub pigment. Przykład czarnego pigmentu stanowi czerni węglowa, taka jak sadza kanałowa znana jako Exelsior, sprzedawana przez Columbian Carbon lub Superba, względnie inna sadza kanałowa czy piecowa, na przykład Raven 11, Raven 15 i Raven 30 tej samej firmy lub czerni lampowa 1 firmy Monsanto. Mogą być także użyte inne pigmenty, takie jak pigmenty brązowe, na przykład Mapico Brown 422 firmy Columbian Carbon lub kombinacje Red Iron R 8098 i Yellow Iron Oxide LO 1888B, dostarczane przez C. K. William and Co. Jeszcze innymi odpowiednimi pigmentami są Phthalocyanine Blue BT 284D, Phthalocyanine Green GT 674D Monastral Red RT 790D, Chloride White R 900, Monastral Scarlet RT 787D, Harmen Bon Marcon MB 13 i Interchemical Vat Yellow 212896 firmy Du Pont. Pigment może być dostarczany w postaci preparatu zawierającego na przykład 50% pigmentu w żywicy termoplastycznej z poliuretanem, takim jak polichlorek winylu.

Jako rozpuszczalnik w tym procesie stosuje się korzystnie dwumetyloformamid. Może być on, jeśli zachodzi potrzeba rozcieńczony. Na przykład, można zastosować mieszaninę 50 części dwumetyloformamidu, 20 części cykloheksanonu i 30 części acetonu. Aceton obniża w pożądanym stopniu lepkość przy czym znaczna część acetonu wyparowuje podczas natryskiwania, tak, że kropelki stykające się z powierzchnią folii mają znacznie większe stężenie aktywnego rozpuszczalnika, to jest dwumetyloformamidu, jak również rozpuszczonego polimeru, niż roztwór użyty do natrysku.

Ilość polimeru w roztworze użytym do natrysku wynosi na ogół mniej niż około 10%, na przykład 1, 2, 3, 5 lub 9%, lecz gdy roztwór jest nakładany za pomocą druku, można stosować większe stężenia, na przykład do 20% lub więcej. Stosunek ilości zdyspergowanego pigmentu do poliuretanu w stosowanym do natrysku roztworze mieści się

zwykle w zakresie około 1:50 do 1:3, korzystnie około 1:20 do 1:5, a najkorzystniej około 1:10.

Zamiast nakładania roztworu poliuretanu zawierającego pigment za pomocą natrysku, można go nakładać przez drukowanie walcem grawiurowym, mającym bardzo dobry wzór, taki jak na przykład tak zwany półraster, którego wgłębienia, zawierające roztwór tworzą ciągłą siatkę. Można wówczas zastosować roztwór bardziej skoncentrowany, na przykład zawierający około 20% poliuretanu.

Nadrukowaną powierzchnię, poddaje się następnie działaniu podmuchu gorącego powietrza, podobnie jak w przypadku powierzchni natryskiwanej, po czym operacje drukowania i dmuchania powietrzem powtarza się, a warunki w jakich przeprowadza się tę obróbkę tak się reguluje, aby na porowatą strukturę powierzchni folii działał rozpuszczalnik, deformując ją miejscowo, w małych oddzielnych przestrzeniach, w których ten rozpuszczalnik został przyłożony.

Uzyskany rezultat, zależy nie tylko od takich czynników jak koncentracja i lepkość roztworu poliuretanu z pigmentem, nakładanego przez drukowanie, lecz również od rozpuszczalności i porowatości, na przykład wymiarów porów i ich skupienia, mikroporowatego materiału poliuretanowego, na który nakładany jest ten roztwór. Tak więc pożądaną strukturę lokalnie zdeformowaną można otrzymać przez nakładanie stosunkowo skoncentrowanego roztworu, na przykład roztworu dwumetyloformamidu, zawierającego około 20% poliuretanu elastomerycznego, na górną powierzchnię dwuwarstwowej, mikroporowatej folii poliuretanowej, której górna warstwa ma ciężar właściwy około 0,3. Nakładanie tego samego roztworu, w tych samych warunkach na jednowarstwową, mikroporowatą folię poliuretanową, której ciężar właściwy na całej grubości wynosi około 0,5 nie dałoby zdeformowanej struktury, lecz tworzyłoby zniekształcenia gąbczaste.

Według jednego z przykładów wykonania wynalazku roztwór nakłada się na całą powierzchnię mikroporowatego, przepuszczalnego dla pary wodnej, elastomerycznego materiału poliuretanowego w postaci folii, celem utworzenia nieciągłego lub otwartego wzoru z elastomerycznego poliuretanu, o stosunkowo płytkim urzeźbieniu, a następnie nakłada się dalszą ilość roztworu, celem utworzenia drugiego nieciągłego lub otwartego wzoru z elastomerycznego poliuretanu, o głębszym urzeźbieniu. Tym sposobem można wytwarzać mikroporowatą sztuczną skórę, mającą pożądaný wzór ziarnisty, odporną w wysokim stopniu na ścieranie i zdzieranie, mającą bardzo dobrą przepuszczalność pary wodnej i która nadaje się bardzo dobrze na przykład na wierzchy obuwia męskiego.

Stały materiał polimeryczny mikroporowatej folii, obrabianej sposobem według wynalazku jest termoplastycznym, elastomerycznym materiałem poliuretanowym, mającym lepkość właściwą powyżej 0,6, korzystnie 0,8, a najkorzystniej około 1 lub więcej. Poliuretan jest zbudowany z segmentów mających wiązania uretanowe i dłuższych segmentów pośrednich, które mogą mieć na przykład charakter poliestrów lub polieterów. Wiąza-

nia uretanowe pochodzą korzystnie od dwuizocyjanianów, takich jak dwuizocyjanian p,p-dwufenylo-
metanu i uważa się, że tworzą one tak zwane twarde
segmenty w cząsteczce polimeru, podczas gdy inne
segmenty, na przykład poliestrowe lub polieterowe
są elastyczne czyli miękkie. Poliuretany tego typu
są znane.

Materiał poliuretanowy może zawierać sam poli-
uretan. Wynalazek w szerokim zakresie obejmuje
również zastosowanie materiału poliuretanowego,
który stanowi mieszaninę poliuretanu z innymi
polimerami, takimi jak polimer chlorku winylu,
na przykład kopolimery chlorku winylu,
znane jako Bakelite VYH lub VAG, zawierające
octan winylu jako komonomer, lub kopolimer gu-
mowy połączonego dwuolefinu i akrylonitrylu, na
przykład kopolimer butadieno-akrylo-nitrylu, zna-
ny jako Hycar 1031.

Ilość tych innych polimerów wynosi na ogół
mniej niż 40% na przykład 10% do 20% w sto-
sunku do całkowitego ciężaru mieszaniny.

Materiały mikroporowate, stosowane w sposobie
według wynalazku, mają pory niewidoczne gołym
okiem osoby o wzroku 20/20. Największy wymiar
takich porów, mierząc na płaskiej powierzchni,
takiej, jak wierzch albo spód materiału lub jego
przekrój, wynosi mniej, niż 100 mikrometrów. Jak
wynika z dalszej części opisu, największe wymia-
ry porów wynoszą na ogół korzystnie poniżej 50
mikrometrów.

Przedmiot wynalazku jest uwidoczniiony w przy-
kładzie wykonania na rysunku, na którym fig. 1
przedstawia folię korzystną dla zastosowania w
sposobie według wynalazku, przed jej natryski-
waniem, w przekroju w powiększeniu, fig. 2 —
folię podobną do przedstawionej na fig. 1 po prze-
prowadzeniu natryskiwania mieszaniną rozpusz-
czalnika, polimeru i pigmentu, według wynalazku
w przekroju w powiększeniu, fig. 3 — materiał
przedstawiony na fig. 2 lecz w mniejszym powięk-
szeniu, fig. 4 — folię przedstawioną na fig. 1, w
znacznie mniejszym powiększeniu, fig. 5 — mikro-
fotografię części powierzchni wklęsłorytego walca
drukarskiego o wzorze półrastru którego białe
przestrzenie odpowiadają miejscom wklęsłym, utrzy-
mującym roztwór, fig. 6 — mikrofotografię po-
wierzchni materiału mikroporowatego, która zosta-
ła poddana obróbce przez drukowanie i dmuchanie
gorącym powietrzem, fig. 7 — mikrofotografię po-
wierzchni z fig. 6, poddaną podwójnej obróbce
przez drukowanie przy czym czarne obszary — od-
powiadają zdeformowanym obszarom powierzchni,
fig. 8 — mikrofotografię górnej płaszczyzny folii
wytworzonej przez dwustopniowe drukowanie,
fig. 9 — mikrofotografię folii z fig. 8 lecz w więk-
szym powiększeniu, fig. 10 — mikrofotografię pły-
ty drukarskiej, z naciętym na niej półrastrzem, sto-
sowanej do nakładania wzoru o płytkim urzeźbie-
niu, fig. 11 — mikrofotografię wklęsłorytej płyty
drukarskiej, stosowanej do nakładania wzoru o głą-
bokim urzeźbieniu, a fig. 12 — mikrofotografię
przekroju górnej części folii mikroporowatej przed
obróbką.

Na każdej figurze podana jest skala fotografii.
Fig. 1, 2 i 3 stanowią widoki wykonane pod kątem

około 100° do płaszczyzny przekroju. Kąt ten jest
taki, że widoczna jest pod małym kątem, to jest
kątem około 5° również niewielką część nie prze-
ciętej powierzchni materiału.

Fig. 1 do 4, 6 do 9 i 12 przedstawiają mikro-
fotografie wykonane mikroskopem elektronowym
typu wybiórczego, model JSM, Japan Electron Op-
tics Laboratory Co., Ltd. prostopadłych przekrojów
folii, dokonanych ostrzem grubości folii.

Dla każdej mikrofotografii podana jest przybli-
żona skala. Patrząc na mikrofotografię można
stwierdzić, że mikroskop elektronowy typu wy-
biórczego ma wielką głęboką ostrość, prawie 300
razy większą niż mikroskop świetlny, to jest około
300 mikrometrów przy 100-krotnym powiększeniu,
lub 100 mikrometrów przy 1000-krotnym powięk-
szeniu, co umożliwi osiągnięcie efektu widzenia
wnętrza porów.

W folii mikroporowatej, przedstawionej na fig. 1,
2, 3, 12 układ porów zawiera wnęki 22, 42, mające
największe wymiary w zakresie od około 45 mi-
krometrów, połączone między sobą kanalnikami 23
i 43, które mogą mieć mniejsze wymiary, na przy-
kład największe wymiary wynoszące zaledwie oko-
ło 0,5 mikrometra. Ścianki wnęk mogą być bardzo
cienkie, tak jak ścianki, które widać pomiędzy
dwoma wnękami w górnej, prawej części fig. 1,
lub górnej lewej stronie fig. 12, które mają gru-
bość w zakresie około 1 do 10 mikrometrów. Inne
ścianki przedstawiono na fig. 1 widziane są z bo-
ku, lub pod pewnym kątem, tak, że ich grubość
jest trudna do określenia. W ściankach nieregular-
nych wnęk 22 mogą również występować drobne
wnęki 24.

Jak wynika z fig. 1 do 4, objętość przedstawi-
onych tam folii uległa znacznemu powiększeniu
przez wnęki o kształcie na ogół zaokrąglonym
i zwartym, to jest niezbyt wydłużonym, których
maksymalne wymiary mieszczą się w zakresie oko-
ło 10 do 45 mikrometrów, połączone mniejszymi
kanalikami. Należy zwrócić uwagę na to, że w
każdym przekroju pewne wnęki są przecięte wzdu-
łuż płaszczyzny średnicy, dzięki czemu widoczne są
ich rzeczywiste wymiary, podczas gdy inne prze-
cinane są z boku lub wzdu-
łuż innej płaszczyzny
średnicy, tak, że widoczne na fotografii średnice
tych wnęk mogą być mniejsze niż ich rzeczywiste
średnice.

Materiał mikroporowaty ma cienką powierz-
chniową warstwę 27, o grubości około 12 mikro-
metrów (fig. 2).

Na powierzchni występują zagłębienia podobne
do talerzyków. Na fig. 2 widoczna jest część nie
przeciętej powierzchni zagłębionej przestrzeni 28,
mającej co najmniej jeden mikropor 29. Widoczna
średnica tej zagłębionej przestrzeni, wynosi około
135 mikrometrów, a widoczna głębokość tej po-
wierzchni, oglądanej pod kątem około 5°, wynosi
około 13 mikrometrów. Z fig. 6 wynika, że prak-
tycznie wszystkie przestrzenie zadrukowane na
czarno są ograniczone przez przylegające, białe,
niezadrukowane przestrzenie i że te czarne prze-
strzenie, chociaż są ze sobą połączone, tworząc
drobną, ciągłą siatkę, są funkcjonalnie oddzielone.
Podobnie otrzymujące roztwór białe przestrzenie

powierzchni wkleśłorytego wałka, przedstawione na fig. 5 są ograniczone przez czarne, wystające przestrzenie i są przez to również funkcjonalnie oddzielone.

Folia mikroporowata, która ma być obrabiana sposobem według wynalazku, korzystnie jest barwiona, co najmniej na swej górnej powierzchni. Ponadto materiał poliuretanowy tworzący folię może zawierać niewielką ilość pigmentu, na przykład czerni węglowej, lub może być barwiony roztworem barwnika, takiego jak barwnik Irgacet, który może należeć do rodzaju opisanego w patencie Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 551 056 i może być rozpuszczony w metanolu.

W korzystnym sposobie wykonania wynalazku termoplastyczny materiał poliuretanowy, znajdujący się w roztworze natryskującym, jest w zasadzie tego samego rodzaju, co materiał tworzący folię mikroporowatą. Może być również korzystne stosowanie do tego celu poliuretanu, wytworzonego z dwuizocyjanianu alifatycznego, takiego jak dwuizocyjanian sześciometylenu lub dwuizocyjanian czterometylenu, dającego poliuretan, który sam jest w znacznym stopniu wolny od odbarwienia oraz odporny na utlenianie i zmianę koloru. Roztwór natryskujący może również zawierać przeciwutleniacz i/lub środek stabilizujący przeciwdziałający pogarszaniu się własności pod wpływem światła ultrafioletowego.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w następujących przykładach, w których w przypadku gdy nie podano inaczej wszystkie ciśnienia są ciśnieniami atmosferycznymi, a wszystkie proporcje, jeśli nie podano inaczej, odnoszą się do ciężaru.

Przykład I. Mikroporowatą folię z poliuretanu elastomerycznego, o grubości 1 mm i ciężarze około 510 g/m², wytworzono z poliestru poliuretanowego, otrzymanego przez reakcję, w której poliestru Desmophen 2001, będący, zakończonym hydroksylolem, poliestrem o ciężarze cząsteczkowym 2000, utworzonym z 1 mola 1,4-butanodiolu, 1,13 mola glikolu etylenowego i 2 moli kwasu adypinowego, przereagował z 1,4-butanodiolem, stanowiącym ekstender łańcucha, dwuizocyjanianem p,p'-dwufenylometanu, oraz metanolem, stanowiącym zakończenie łańcucha, przy czym substraty te były rozpuszczone w N,N-dwumetyloformamidzie z zachowaniem takich warunków i takich proporcji, aby utrzymać 30% roztwór niereaktywnego poliestru poliuretanowego, mierzoną w N,N-dwumetyloformamidzie lepkość właściwą 1, zawartość poliestru 50,3% i zawartość azotu 4,4%.

Przy wytwarzaniu mikroporowatego materiału poliuretanowego roztwór miesza się z mikrosproszkowanym chlorkiem sodowym, w stosunku 1,78 części soli na część poliuretanu. Roztwór w stanie odgazowanym odlewa się na porowaty nośnik tymczasowy, do którego przylega i zanurza się w wodzie dla skoagulowania odlanej warstwy i wyekstrahowania soli. Otrzymany materiał suszy się i usuwa z tymczasowego nośnika, na przykład przez zdjęcie z nośnika.

Materiał mikroporowaty barwi się następnie na czarno przez przeprowadzenie go przez wannę z metanolem, który zawiera 4% rozpuszczonego

w nim bezjonowego czynnika powierzchniowego czynnego, którym jest Igepal CO210 oraz 0,5% czarnego barwnika Irgacet Black RL. Materiał zanurza się w kąpeli na 38 sekund, następnie wy-ciska się pomiędzy wałkami dla usunięcia nadmiaru cieczy i przepuszcza dla usunięcia metanolu przez piec z gorącym powietrzem, mający temperaturę powietrza 130°C.

Materiał trzyma się w piecu 1,5 minuty. W procesie tym ciężar suchego materiału wzrasta o około 4%, z czego wynika, że zawiera on około 0,5% barwnika.

Po barwieniu materiał przesuwają pod natryskiem roztworu, zawierającego 95,98% dwumetyloformamidu, 3,66% poliuretanu, takiego jakiego użyto do wytworzenia folii mikroporowatej oraz 0,36% czerni węglowej Excelsior.

W trakcie czynności natryskiwania roztwór rozpyla się za pomocą powietrza o ciśnieniu 6 atm, w typowym pistolecie natryskowym, umieszczonym 30 cm nad mikroporowatą folią, tak, że około 1 cm³ drobnej mgły roztworu przypada na 1 dcm³ powierzchni folii. Bezpośrednio po opuszczeniu strefy natryskiwania folia spotyka się z podmuchem gorącego powietrza skierowanym na jej górną powierzchnię pod małym kątem, na przykład wynoszącym około 15°, tak, że jego strumień jest prawie równoległy do górnej powierzchni folii. Powietrze doprowadzane jest ze spłaszczonej rury, mającej kształt tak zwanego rybiego ogona, której wylot znajduje się około 5 cm nad folią i około 30 cm od osi pistoletu natryskowego, w linii poziomej, wzdłuż toru ruchu folii, którą przemieszcza się z prędkością 1,5 m/min. Temperatura podmuchu powietrznego, mierzona w punkcie nad powierzchnią folii, wynosi 82°C. Podmuch gorącego powietrza służy do stapiania na powierzchni folii dwumetyloformamidu, zawierającego poliuretan. Natryskiwanie przeprowadza się tak, że każdą płaszczyznę górnej powierzchni dwukrotnie przeprowadza się pod natryskiem i podmuchem powietrza.

Folię przeprowadza się następnie przez piec z gorącym powietrzem, mającym temperaturę powietrza w pierwszej strefie 93°C, a w drugiej strefie 121°C w celu usunięcia resztek dwumetyloformamidu. Czas przetrzymywania w piecu wynosi 3 min. Produkt jest czarny i ma wygląd polyskliwy, oraz drobnoziarnisty, taki jak gładka, czysta skóra cielęca. Jego grubość jest mniej więcej taka sama, jak folii przed obróbką. Przepuszczalność pary wodnej, mierzone według ASTM E 96-66, przepis B, wynosi około 310 g/m²/24 h, w porównaniu do 434 g/m²/24 h dla folii przed obróbką.

Przykład II. Jako materiał mikroporowaty stosuje się dwuwarstwowy materiał o grubości około 2 mm, wytworzony w podobny sposób jak materiał w przykładzie I, z wyjątkiem tego, że dwie mieszaniny o różnych zawartościach moli, o stosunku soli do polimeru wynoszącym 1,78:1 i 3:1, odlewa się, jedna na drugiej, na porowatym nośniku tymczasowym, przy czym materiał o wyższej zawartości soli znajduje się na wierzchu. Cały odlany materiał zanurza się w wodzie dla skoagulowania poliuretanu i wyekstrahowania wody.

Przekrój obu warstw, oglądany przez wybiornik mikroskop elektronowy, wygląda podobnie, lecz stosunek pustych przestrzeni jest oczywiście wyższy w górnej warstwie. Górna warstwa o mniejszej gęstości ma grubość około 0,4 mm. Gęstość folii dwuwarstwowej wynosi około 0,412 g/cm³.

Folię barwi się podobnie jak w przykładzie I, lecz stosując czas zanurzenia 35 sekund i wyższe ciśnienie wyciskania, oraz temperaturę powietrza w piecu 132°C, przy czym wzrost jej ciężaru w stanie suchym wynosi 4,4%. Następnie folię natryskuje się dwukrotnie, tak jak w przykładzie I, stosując pistolet natryskowy, umieszczony 33 cm nad folią i poddaje działaniu podmuchu gorącego powietrza dostarczanego spłaszczoną rurą, mającą kształt tak zwanego rybiego ogona, o wylocie umieszczonym 5 cm nad folią i około 30 cm od osi pistoletu natryskowego, mierząc poziomo, jak w przykładzie I, przy czym powietrze przepływa z prędkością 150 m/sek a jego temperatura, mierzona w punkcie nad powierzchnią folii, wynosi około 80°C. Folia przeprowadzana przez piec dla usunięcia nadmiaru dwumetyloformamidu, najpierw styka się z powietrzem o temperaturze 93°C, a następnie z powietrzem o temperaturze 116°C.

Przykład III. 12,9 części 31% roztworu poliuretanu takiego jak w przykładzie I miesza się dokładnie z 7,1 częściami dwumetyloformamidu i 0,4 częściami czerni Superba. 7,52 części otrzymanej mieszaniny miesza się z 43,24 częściami dodatkowego dwufenyloformamidu, 34,53 częściami dwumetylocykloheksanonu i 14,71 częściami acetonu. Mieszaninę tą natryskuje się barwioną folią, opisaną w przykładzie II, przy czym gorące powietrze dostarczane jest spłaszczoną rurą, o kształcie tak zwanego rybiego ogona, skierowaną na płaszczyznę folii.

Temperatura powietrza, mierzona na głębokości 5 cm wewnątrz rury doprowadzającej, wynosi około 110°C. Po opuszczeniu tej rury powietrze to miesza się z chłodniejszym powietrzem otaczającym, co zachodził również w przypadku innych przykładów, tak, że temperatura dmuchu gorącego powietrza bezpośrednio nad powierzchnią folii, na przykład 2,5 cm nad nią, wynosi około 80°C.

Po wysuszeniu w piecu folię odpowiednio podpartą, dla umożliwienia skurczenia się jej powierzchni, poddaje się obróbce cieplnej przeprowadzając ją przez piec, w którym panuje temperatura 160°C. Czas przetrzymywania folii w piecu wynosi 5 minut.

Sposób według wynalazku ma szczególnie zastosowanie do obróbki niewzmocnionej, mikroporowatej folii z poliuretanu elastomerycznego oraz mikroporowatych folii zawierających tkany lub nietkany materiał włókienniczy pokryty piecowo, a zwykle impregnowany mikroporowatym, elastomerycznym materiałem poliuretanowym. W tym przypadku warstwa mikroporowata, otaczająca warstwę impregnowanej tkaniny jest stosunkowo cienka i wynosi na ogół mniej niż 0,63 mm, na przykład 0,2 do 0,4 mm, chociaż całkowita grubość materiału w postaci folii, łącznie z warstwą tkaniny czyli wzmacnieniem, jest mniej więcej taka sama jak korzystna niewzmocniona folia poliure-

tanowa. Według jednego z przykładów wynalazku, na tkaninowej warstwie podstawowej można utworzyć warstwę mikroporowatego materiału poliuretanowego, mającą stosunkowo małą gęstość pozorną, na przykład warstwę o grubości 0,5 mm, o gęstości pozornej 0,3 lub 0,4 g/cm³.

Przykład IV. Na górnej płaszczyźnie folii wytworzono rozdzielone skupiska 32 elastomerycznego poliuretanu oraz nieciągły wzór nieregularnie ukształtowanych linii lub prążków 33 z termoplastycznego, elastomerycznego poliuretanu, pomiędzy skupiskami 32. Prążki tworzą ciągłą siatkę i zajmują około 60% całkowitej powierzchni wystającej przestrzeni pomiędzy skupiskami 32. Przestrzenie pomiędzy prążkami zajmują odpowiednio około 40% całkowitej wystającej powierzchni. Szerokości prążków 33 są rzędu około 0,006 do 0,025 mm, a ich wysokości są mniejsze, niż 0,025 mm, a większe niż 0,0025 mm i mieszczą się w zakresie około 0,006 do 0,012 mm. Żaden punkt we wzorze nie przewyższa prążka lub skupiska o więcej niż 0,05 mm. W korzystnym przykładzie wykonania wysokości skupisk 32 są co najmniej o 50% większe, niż wysokości prążków, na przykład 2, 3, 5 lub 6 razy większe od prążków.

Górna powierzchnia folii, oraz prążki 33 i skupiska 32 mogą mieć ten sam kolor, lub kolory kontrastujące. Tak więc folia, która była zabarwiona na brązowo, może mieć czarne prążki i brązowe skupiska, co daje efekt dwuodcieniowy lub anilinowy. Folię nie barwioną, białą można obra-
biać podobnie, względnie może mieć ona wzór z białych prążków i niebieskich skupisk, lub pomarańczowych prążków i zielonych lub niebieskich skupisk albo każdą inną korzystną kombinację różnych kolorów lub odcieni.

Wygląd ogólny jest nieco podobny, gdy wyrób nie zawiera w przestrzeniach pomiędzy skupiskami 32 wzoru o płytkim urzeźbieniu, wówczas jednak odporność wyrobu na ścieranie jest znacznie mniejsza.

Wyrób jest wytworzony sposobem, w którym prążki 33 są nałożone na górną powierzchnię folii 31 jednolitym wzorem, tak zwanym półrastrem (fig. 10), a następnie na to nałożone są skupiska 32 przedstawionym wzorem, tak, że wzór prążków jest w wyniku tego widoczny tylko w przestrzeniach pomiędzy skupiskami, a pozostała część prążków zlewa się z pokrywającymi ją skupiskami 32.

Prążki 33 i skupiska 32 mogą być utworzone na folii sposobem wkłęsłodruku, z zastosowaniem stosunkowo lepkiego roztworu termoplastycznego, elastomerycznego poliuretanu w lotnym rozpuszczalniku, który może być również rozpuszczalnikiem materiału poliuretanowego folii, co ułatwia połączenie nałożonych prążków, skupisk i powierzchni podłoża. Ten lepki roztwór korzystnie zawiera pigment i może być on umieszczony na wkłęsłorytej drukarskiej (fig. 10 i 11) oraz wprowadzony, na przykład przy pomocy szpachli stalowej, do wrytych w płycie zagłębień tak, aby wypełnić te zagłębienia roztworem i usunąć go z miejsc nie zagłębionych. Następnie górną powierzchnię folii styka się z płytą drukarską i dociska do niej z wystarczającym ciśnieniem, aby

roztwór z wyrytych zagłębień przenieść na folię. Ciśnienie to można wywierać w znany sposób, na przykład dociskając spodnią powierzchnię folii wałkiem wyłożonym gumą.

Nadrukowana folia może być następnie obrabiana w celu usunięcia rozpuszczalnika, na przykład przez przeprowadzenie jej przez piec z gorącym powietrzem.

Przykład V. Folię nadrukowano wkleślorotowo roztworem składającym się z 20 części termoplastycznego poliuretanu, na przykład Estane 5707, który jest w zasadzie taki sam, jak Estane 5740X7, opisany przez Stots'a i Smith'a w Rubber Age, maj 1967, strony 74—79, 2 części pigmentu, na przykład Excelsior Carbon Black firmy Columbia Carbon i 78 części dwumetyloformamidu, to jest N,N-dwumetyloformamidu. Ze względu na to, że rozpuszczalnik po nałożeniu roztworu usuwa się, grubość warstwy roztworu nałożonej jako prążek lub skupisko jest większa od końcowej grubości prążka lub skupiska po wyschnięciu. Odpowiednio więc głębokości wyrytych w płycie drukarskiej zagłębień są większe, niż wysokości prążków i skupisk.

Tak więc w przypadku przedstawionego wyżej roztworu, płyty wkleślodrukowe, mające wyryte wgłębienia, których głębokości wynoszą około 0,04 mm i około 0,13 mm, dają prążki i skupiska o wysokościach wynoszących po wyschnięciu odpowiednio około 0,01 mm i około 0,04—0,05 mm.

Wysokości te zależą również częściowo od charakteru obrabianej powierzchni. Na przykład dla powierzchni o małej gęstości, dużej rozpuszczalności i dużej porowatości, celem osiągnięcia tego samego rezultatu trzeba zastosować bardziej lepki roztwór polimeru, mający mniejszą aktywność rozpuszczalnika.

Roztwór stosowany do drukowania może zawierać domieszkę różnego rodzaju pigmentów. Mogą to być takie materiały, jak czerń węglowa, na przykład Excelsior lub Ravon II firmy Columbia Carbon, Phtalocyanine Blue BT 284 D, Phtalocyanine Green OT 674 D, Monstral Red RT 790 D, Chloride white R 900, Monstral Scarlet RT 7870, lub Vat Yellow 212896, albo mieszanki pigmentów.

Korzystne jest, aby materiał o płytkim urzeźbieniu, na przykład prążki 33, zajmowały około 30 do 60% wystającej powierzchni przerw pomiędzy skupiskami o głębokim urzeźbieniu, tak aby wysokość materiału o niskim urzeźbieniu mieściła się w zakresie około 0,006 do 0,025 mm, a skupiska o głębokim urzeźbieniu zajmowały około 20 do 70% całkowitej wystającej powierzchni folii, a ich wysokości mieściły się w zakresie około 0,012 do 0,018 mm. Przepuszczalność wyrobu dla pary wodnej, mierzona przy temperaturze 21°C i wilgotności względnej 50% wynosi korzystnie co najmniej około 1 g/30 cm²/24 h i co najmniej około połowy przepuszczalności, wykazywanej przez folię przed obróbką. Dla przykładowej folii przepuszczalność pary wodnej przed obróbką wynosiła 2 g/30 m²/24 h, a po drukowaniu sposobem według wynalazku wyniosła 1,6 g/30 cm²/24 h.

Materiał zachowuje dobrą trwałość elastyczności, jaką miał przed obróbką, to jest ma dobrą odporność na powstawanie pęknięć przy odginaniu w

czasie próby elastyczności na zimno, przeprowadzonej według ASTM D2097-62T za pomocą maszyny Newark Leather Finish Co do badania elastyczności, działającej w atmosferze o temperaturze 0°C.

Stosując poliuretanowy, elastomeryczny materiał zarówno na wzory o głębokim urzeźbieniu jak i na wzory o płytkim urzeźbieniu, uzyskuje się bardzo dobre wyniki. Przedmiot wynalazku dotyczy jednak stosowania na oba te wzory również innych materiałów. Materiałami tymi są na przykład żywice winylowe i akrylowe takie, jak zmiekczone polichlorek winylu, butyral poliwinylu, polimery i kopolimery akrylanów alkilowych lub żywice epoksydowe.

Przedmiot wynalazku dotyczy również wytwarzania materiału o małym ziarnie, lub bardziej jednolitym i mniej wyraźnym ziarnie, przez nakładanie tylko nieciągłych lub otwartych wzorów o płytkim urzeźbieniu. Można to osiągnąć przez pojedyncze drukowanie płytkiego urzeźbienia jak przedstawiono wyżej, lub przez dwa lub więcej takich drukowań, tak aby kolejno nakładać wzory o niskim urzeźbieniu, niezależnie od siebie tak, aby wzór o niskim urzeźbieniu pokrywał na przykład około 30 do 70% wystającej powierzchni folii.

Gdy otrzymana folia nie ma wyraźnego ziarna, wykazuje ona dobrą odporność na ścieranie, przepuszczalność pary wodnej i trwałość.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elastycznej mikroporowatej folii o wykończeniu skóropodobnym, **znamienny tym**, że powierzchnię zawierającą głównie mikroporowaty termoplastyczny, elastomeryczny, przepuszczalny dla pary wodnej materiał poliuretanowy zrasza się lub nadrukowuje roztworem termoplastycznego, elastomerycznego poliuretanu w rozpuszczalniku zawierającym rozproszony pigment, przy czym roztwór zawiera od 1 do 20% wagowych poliuretanu w rozpuszczalniku i od 0,1 do 1% wagowo pigmentu, a stosunek pigmentu do poliuretanu wynosi co najmniej 1:50, po czym przed usunięciem rozpuszczalnika z powierzchni podgrzewa się powierzchnię do temperatury niższej od temperatury topnienia materiału poliuretanowego przez grzanie otaczającego powietrza do temperatury co najmniej 40°C w celu miejscowego zdeformowania mikroporowatej struktury tej powierzchni, stopienia rozpuszczalnika znajdującego się na powierzchni i utworzenia cienkiej, przepuszczalnej dla pary wodnej warstwy poliuretanu o grubości do około 12 mikronów a następnie suszy się powierzchnię przez odparowanie, dla usunięcia rozpuszczalnika przy czym ilość pigmentu i poliuretanu zwiększa ciężar folii mniej niż 12 gramów na metr kwadratowy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór poliuretanu zawierający od 5 do 20% wagowych poliuretanu, a stosunek pigmentu do poliuretanu wynosi od 1:20 do 1:3 przy czym ilość stosowanego pigmentu i poliuretanu zwiększa ciężar materiału nie więcej niż o 4 gramy na metr kwadratowy, a otaczające powietrze ogrzewa się do temperatury 40—100°C.

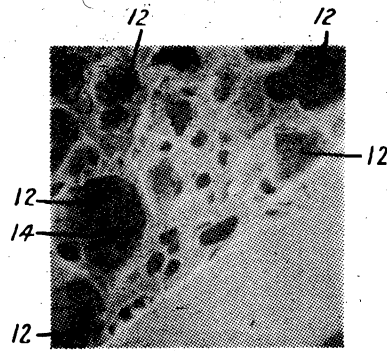


FIG. 1 10 MICRONS

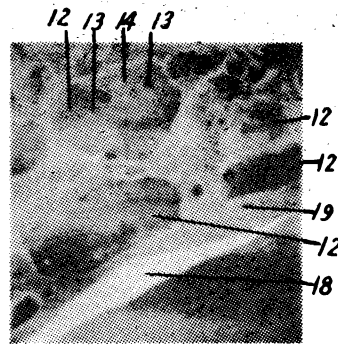


FIG. 2 10 MICRONS

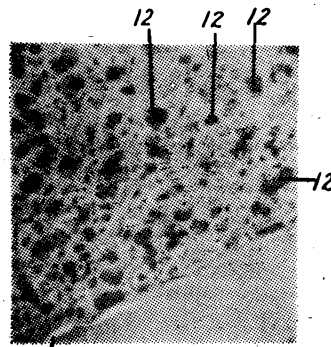


FIG. 3 50 MICRONS

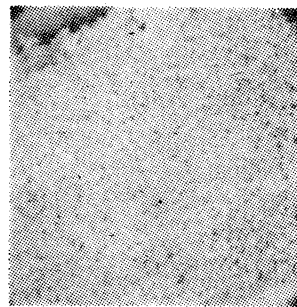


FIG. 4 300 MICRONS

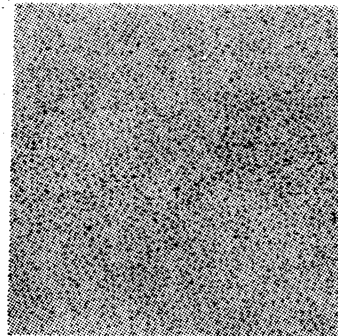


FIG. 5 250 MILS

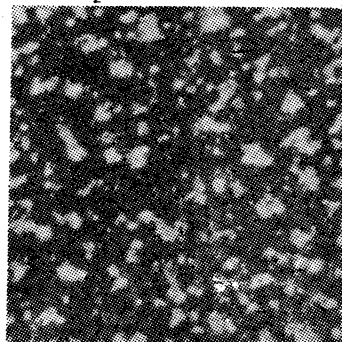


FIG. 7 10 MILS

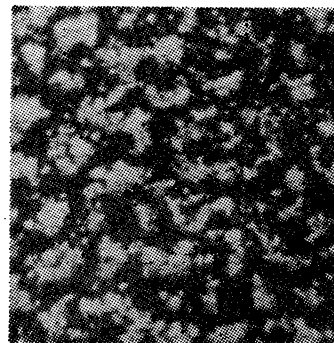


FIG. 6 10 MILS

