



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 27.06.75 (P. 181585)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 22.05.76

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1979

Int. Cl.<sup>3</sup>

D06N 3/14

B32B 27/40

B32B 27/18

B32B 5/16

Twórcy wynalazku: Takeo Nishimura, Kazundo Akamata

Uprawniony z patentu: Kuraray Co., Ltd, Kurashiki-City (Japonia)

### Skóropodobny materiał i sposób wytwarzania skóropodobnego materiału

1

Przedmiotem wynalazku jest skóropodobny materiał o odcieniu perłowym i sposób wytwarzania skóropodobnego materiału o odcieniu perłowym.

Znane są skóropodobne materiały, które wytwarza się przez pokrycie włóknistej maty polimerem, w skład którego wchodzi głównie elastomer poliuretanowy. Powleczoną matę poddaje się obróbce wykończającej, takiej jak marszczenie, barwienie i wytłaczanie. Znane są także skóropodobne materiały o błyszczącym odcieniu perłowym, które otrzymuje się w wyniku barwienia skóropodobnego materiału za pomocą barwnika lub pigmentu dającego odcień perłowy.

Do typowych sposobów barwienia materiałów tego rodzaju należą metody polegające na barwieniu powierzchni, powlekanii jej farbą, barwieniu powierzchni przez zanurzenie oraz sposób polegający na stosowaniu barwnika lub pigmentu zdyspergowanego w roztworze polimeru. Wszystkie znane sposoby barwienia nie pozwalają na otrzymanie barwy o zadawalającej czystości.

Znane sposoby wytwarzania skóropodobnego materiału o odcieniu perłowym polegają na pokrywaniu skóropodobnego materiału zawieszoną odpowiedniego pigmentu perłowego zdyspergowanego w roztworze polimeru.

W przypadku, gdy trudno jest otrzymać pożądaną kolor, do wyżej wymienionego roztworu polimeru dodaje się inne barwniki lub pigmenty.

2

W przypadku produktów o jasnej barwie, w których stosowany barwnik ma jasny kolor, ilość dodawanego barwnika jest stosunkowo niewielka i możliwe jest uzyskanie pożądanego koloru o dużej czystości i ładnym odcieniu perłowym. Jednak w przypadku, gdy stosuje się ciemny barwnik i ilość dodawanego barwnika jest duża, mianowicie w przypadku wytwarzania produktów o średnim lub ciemnym zabarwieniu trudno jest otrzymać kolor o żądanej czystości. Porowaty materiał, którego powierzchnia ma odcień perłowy powinien mieć czysty kolor.

Dlatego starano się otrzymać skóropodobny materiał o czystym odcieniu perłowym oraz opracować sposób wytwarzania skóropodobnego materiału o czystym odcieniu perłowym, w którym łatwe jest dobieranie barwy w celu uzyskaniażądanego koloru.

W wyniku prac badawczych nad wytwarzaniem materiałów o odcieniu perłowym uzyskanym przez stosowanie perłowych pigmentów, stwierdzono, że perłowy odcień porowatego materiału zależy przede wszystkim od budowy tego materiału, sposobu jego wytwarzania a zwłaszcza sposobu dobierania barwy. Stwierdzono także, że perłowy odcień uzyskuje się gdy perłowa warstwa (a) składająca się z perłowego pigmentu i polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer oraz barwna warstwa (b) zawierająca barwnik i/lub pigment oraz polimer w skład którego wcho-

dzi głównie poliuretanowy elastomer są nałożone kolejno jedna na drugą. Ponadto, stwierdzono, że odpowiednia kolejność nakładania warstw (a) i (b) pozwala na łatwe dobieranie barw i uzyskanie ładnego odcienia perłowego. Efekt ten jest nieoczekiwany w świetle znanego stanu techniki.

Skóropodobny materiał według wynalazku zawiera podkład składający się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, nałożoną na podkład barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1–300% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (b) perłową warstwę (a) o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz ewentualnie czystą warstwę (c) o grubości 0,1–100  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie przezroczysty poliuretanowy elastomer.

Korzystnie, skóropodobny materiał według wynalazku zawiera podkład składający się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, nałożoną na podkład perłową warstwę (a) o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (a) barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i barwnika w ilości 1–300% wagowych w przeliczeniu na polimer i ewentualnie nałożoną na warstwę (b) czystą warstwę (c) o grubości 0,1–100  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie przezroczysty poliuretanowy elastomer oraz ewentualnie kryjącą warstwę (d) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1–600% wagowych w przeliczeniu na polimer, znajdująca się pomiędzy podkładem i perłową warstwę (a).

Podkład układa się z włóknistej maty i porowatej powłoki zawierającej polimer, w skład którego wchodzi głównie poliuretanowy elastomer. Jako podkład można także stosować materiały podstawowe służące do wytwarzania sztucznych skór. Podkłady takie otrzymuje się przez pokrywanie włóknistej maty wytworzonej z ciętych lub ciągłych włókien roztworem polimeru, w skład którego wchodzi głównie poliuretanowy elastomer i jego koagulację na włóknistej macie metodą moką. Korzystnie, podkład zawiera włóknistą matę impregnowaną polimerem składającym się głównie z poliuretanowego elastomeru.

Materiały podkładowe do otrzymywania sztucznych skór znane są na przykład z opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 3100721, 3424604 i 3706613. Materiały te mogą być wytwarzane również w inny sposób, na przykład przez formowanie laminatów z porowatych filmów polimeru, zawierających głównie poliuretanowy elastomer.

Grubość lub pozorny ciężar właściwy podkładu zmienia się zależnie od planowanego zastosowania produktu, przy czym korzystna jest grubość 0,3–5 mm, a pozorny ciężar właściwy 0,25–0,90 g/cm<sup>3</sup>.

Według wynalazku, perłowa warstwa (a) składa się z perłowego pigmentu i polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer. Perłowa warstwa powinna mieć grubość 0,2–10  $\mu$ , korzystnie 0,4–5  $\mu$ , mierzona dla ciała stałego. Warstwa ta zawiera pigment w ilości 3–500% wagowych, korzystnie 10–200% wagowych, najkorzystniej zaś 50–100% wagowych w stosunku do polimeru.

W przypadku, gdy grubość perłowej warstwy jest mniejsza niż 0,2  $\mu$  nie można otrzymać ładnego odcienia perłowego, natomiast gdy grubość perłowej warstwy jest większa niż 10  $\mu$ , zmniejsza się jej wytrzymałość na zmczenie przez zginanie i odporność na marszczenie.

W przypadku, gdy ilość perłowego pigmentu jest mniejsza niż 3% wagowych w stosunku do polimeru, nie można otrzymać ładnego perłowego odcienia i produkt taki ma obniżoną wartość handlową. Zawartość pigmentu większa niż 500% wagowych w stosunku do polimeru powoduje obniżenie stabilności roztworu polimeru, powstanie nierównej powłoki, pogorszenie własności adhezyjnych, wytrzymałości na zmczenie przez zginanie i odporności na marszczenie materiału zastępującego skórę. Do perłowej warstwy można wprowadzać niewielką ilość barwnika, przy czym powinna być ona tak dobrana, aby nie niszczyła perłowego odcienia warstwy. Pożądane jest, aby ilość barwnika była mniejsza niż 100% wagowych, korzystnie mniejsza niż 50% wagowych w stosunku do polimeru. Jeżeli ilość wprowadzonego barwnika przekracza 100% wagowych w stosunku do polimeru jakość odcienia perłowego ulega znacznemu pogorszeniu.

Określenie perłowy pigment oznacza błyszczący pigment. Do pigmentów tego rodzaju należą pigmenty wytwarzane przez pokrycie miki tlenkiem tytanu lub proszkami metali takich jak glin, cynk, miedź i stopy miedzi oraz pigmenty wytworzone przez pokrycie proszków tych metali spigmentowanymi syntetycznymi żywicami.

Spośród wyżej wymienionych pigmentów szczególnie korzystne własności ma pigment o wymiarach cząstek 1–70  $\mu$ , wytworzony przez pokrycie miki tlenkiem tytanu. Kolor takiego pigmentu można dowolnie zmieniać przez zmianę grubości warstwy tlenku tytanu. Szczególnie korzystny jest perłowy pigment o wymiarach cząstek 5–30  $\mu$ , otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu o ciężarze właściwym 2–4 g/cm<sup>3</sup>, zwłaszcza 2,5–3,5 g/cm<sup>3</sup>. Pigment ten tworzy trwałe dyspersje w poliuretanowym roztworze i nadaje materiałowi czysty perłowy odcień. Pigmentami tego rodzaju są pigmenty o handlowych nazwach Iriodin<sup>R</sup> Ti 100 i Tridin<sup>R</sup> Color Ti 100 wytwarzane przez firmę Merck Co.

Według wynalazku, barwna warstwa (b) zawiera pigment i/lub barwnik oraz polimer w skład którego wchodzi głównie poliuretanowy elastomer. Grubość barwnej warstwy wynosi 0,1–10  $\mu$ , ilość barwnika 1–300% wagowych, korzystnie 20–150%

wagowych w stosunku do polimeru, a ilość pigmentu 1—600% wagowych, korzystnie 5—500% wagowych w stosunku do polimeru.

Gdy grubość barwnej warstwy jest mniejsza niż 0,1  $\mu$  nie uzyskuje się zadawalającego odcienia, nawet jeżeli zwiększy się ilość wprowadzonego pigmentu lub barwnika. Gdy grubość barwnej warstwy jest większa niż 10  $\mu$  wytrzymałość na zmęczenie przez zginanie lub odporność na marszczenie porowatego materiału pogarsza się i nie można otrzymać dobrego skóropodobnego materiału. Jeżeli ilość wprowadzonego pigmentu lub barwnika jest zbyt mała nie można uzyskać pożądanego odcienia, a jeżeli ilość pigmentu lub barwnika jest zbyt duża zmniejsza się wytrzymałość materiału na zmęczenie przez zginanie, a wytwarzanie barwnej warstwy jest utrudnione.

Barwna warstwa może zawierać każdy spośród znanych nieorganicznych i organicznych pigmentów. Nie ogranicza się rodzaju barwnika, wprowadzanego do barwnej warstwy, ale ze względu na właściwości barwienia, odporność na tworzenie zacieków i światło korzystne są barwniki w postaci soli kompleksowych. Kolor barwnej warstwy ma duży wpływ na kolor lub perłowy odcień końcowego produktu, dlatego też kolor ten należy ustalać po powzięciu decyzji dotyczącej rodzaju perłowego pigmentu i planowanego koloru produktu.

Sposób wytwarzania skóropodobnego materiału o dobrym odcieniu perłowym, w którym łatwe jest dobieranie barwy polega według wynalazku na tym, że na podkład składający się z włóknistej maty i porowatej powłoki nakłada się perłową warstwę (a) o grubości 0,2—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer oraz perłowego pigmentu w ilości 3—500% wagowych w przeliczeniu na polimer, po czym nakłada się na nią warstwę (b) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer oraz barwnika w ilości 1—300% wagowych w przeliczeniu na polimer.

Według wynalazku, nowy skóropodobny materiał o ładnym odcieniu perłowym otrzymuje się przez kolejne nałożenie na podkład perłowej warstwy (a) i barwnej warstwy (b). Materiał ten można także wytworzyć przez nałożenie na podkład najpierw barwnej warstwy (b) a potem perłowej warstwy (a). Szczególnie korzystny jest sposób polegający na nałożeniu na podkład perłowej warstwy (a), a na nią barwnej warstwy (b).

Otrzymany w ten sposób skóropodobny materiał ma bardzo czystą barwę o ładnym odcieniu perłowym. Sposób ten jest szczególnie korzystny, ze względu na możliwość łatwego wytwarzania skóropodobnych materiałów o ładnym odcieniu perłowym i odmiennych barwach uzyskanych poprzez zmiany koloru barwnej warstwy (b). Ma to duże znaczenie przemysłowe ze względu na niski koszt wytwarzania materiałów skóropodobnych nawet w przypadku różnorodnej produkcji w krótkich seriach.

W tym ostatnim przypadku korzystna jest również możliwość stosowania czystego barwnika bez

użycia pigmentu w celu otrzymania barwnej warstwy, przy czym materiał ma ładny odcień perłowy. Ponadto przy takim nakładaniu warstw ilość użytego barwnika jest mniejsza w porównaniu ze sposobem, w którym barwną warstwę umieszcza się pod perłową warstwą. Na przykład, wystarczająca ilość barwnika wynosi mniej niż 200% wagowych, korzystnie 10—100% wagowych w stosunku do polimeru.

Według wynalazku, w celu uzyskania porowatego materiału o szklistym połysku można także stosować czystą warstwę o grubości 0,1—100  $\mu$ , korzystnie 0,4—40  $\mu$ , w skład której wchodzi głównie poliuretanowy elastomer. Jeżeli grubość czystej warstwy jest mniejsza niż 0,1  $\mu$  nie uzyskuje się zadawalającego połysku, natomiast jeżeli grubość czystej warstwy jest większa niż 100  $\mu$  zmniejsza się wytrzymałość materiału na zmęczenie przez zginanie i odporność powierzchni na marszczenie.

Polimer stosowany do wytwarzania czystej warstwy powinien być przezroczysty. Nieprzezroczysty polimer pogarsza perłowy połysk. Możliwe jest zachowanie przezroczystości czystej warstwy przy wprowadzeniu do niej małej ilości barwnika, zwykle ilość ta jest mniejsza niż 20% wagowych w stosunku do polimeru.

W przypadku nierównomiernej koagulacji na powierzchni porowatego podkładu, lub gdy należy zmienić kolor tła w celu uzyskaniażądanego koloru pomiędzy porowatym podkładem i perłową warstwą umieszcza się kryjącą warstwę (d) zawierającą polimer i pigment. Kryjąca warstwa (d) winna mieć grubość 0,1—10  $\mu$  i powinna zawierać 1—600% wagowych pigmentu w stosunku do polimeru. Jeżeli grubość kryjącej warstwy jest mniejsza niż 0,1  $\mu$  nie można ukryć nierówności powierzchni niezależnie od rodzaju lub ilości stosowanego pigmentu, natomiast gdy grubość kryjącej warstwy jest większa niż 10  $\mu$  zmniejsza się wytrzymałość porowatego materiału na zmęczenie przez zginanie lub odporność powierzchni na marszczenie.

W przypadku, gdy ilość pigmentu wprowadzonego do warstwy kryjącej jest mniejsza niż 1% wagowy w stosunku do polimeru nie uzyskuje się zadawalających właściwości kryjących tej warstwy, a jeżeli ilość pigmentu jest większa niż 600% wagowych w stosunku do polimeru, zmniejsza się wytrzymałość na zmęczenie przez zginanie porowatego tworzywa i trudno jest wytworzyć warstwę kryjącą. W celu wytworzenia warstwy kryjącej można stosować barwnik zamiast pigmentu, jednak zmiana ta obniża w pewnym stopniu właściwości kryjące warstwy.

Materiał według wynalazku zawiera polimer składający się głównie z poliuretanowego elastomeru. Polimer ten wchodzi w skład czystej warstwy, perłowej warstwy, barwnej warstwy i porowatego podkładu. Może on być zarówno czystym poliuretanowym elastomerem jak i mieszaniną zawierającą więcej niż 50% wagowych poliuretanowego elastomeru i mniej niż 50% wagowych innego polimeru.

Poliuretanowy elastomer wytwarza się ze spoli-

meryzowanych glikoli typu estru lub eteru o ciężarze cząsteczkowym 500—4000, organicznego dwuizocyjanianu i przedłużacza łańcucha posiadającego co najmniej dwa aktywne atomy wodoru na końcach cząsteczki.

Jako spolimerizowany glikol typu estru lub eteru stosuje się na przykład glikol polietylenowy, glikol polipropylenowy, glikol policzterometylenowy, glikol polisześciometylenowy, glikol polikaprolaktonowy, adypinian glikolu polipropylenowego, adypinian glikolu polietylenowego, adypinian glikolu polietylenopropylenowego. Jako przedłużacz łańcucha stosuje się na przykład glikol etylenowy, butanodiol-1,4, glikol dwuetylenowy, hydroksy. Jako dwuizocyjanian stosuje się na przykład 4,4'-dwiuizocyjanian dwufenylometanu, dwuizocyjanian toluenu, dwuizocyjanian sześciometylenu i podobne.

Do polimerów, które stosuje się w mieszaninie z poliuretanowym elastomerem, należą polimery, charakteryzujące się zdolnością do tworzenia z nim jednorodnej mieszaniny, takie jak polichlorek winylu, poliwinylformal, polimetakrylan metylu, kopolimery chlorku winylidenu i akrylonitrylu, kopolimery chlorku winylu i octanu winylu. W przypadku, gdy polimery te stosuje się w zbyt dużej ilości, pogarsza się jakość chwytu lub wytrzymałość na zmęczenie przez zginanie porowatego materiału. W związku z tym polimer stosuje się w ilości mniejszej niż 50% wagowych w stosunku do całkowitej ilości polimerów.

Jeżeli warstwa barwna zawiera barwnik, wówczas do otrzymania poliuretanowego elastomeru korzystnie stosuje się glikol polietylenowy.

Z przemysłowego punktu widzenia korzystne jest otrzymywanie perlowej warstwy, barwnej warstwy lub kryjącej warstwy z roztworów polimeru o podanym wyżej składzie na drodze rozpylania lub za pomocą maszyny rotograviurowej i suszenia pokrycia.

Z punktu widzenia jednolitości barwy i łatwości operacji wytwarzania powłok z zastosowaniem maszyny rotograviurowej jest szczególnie korzystne. Intensywne suszenie powłoki wytworzonej z roztworu polimeru za pomocą suchego lub gorącego powietrza daje lepsze wyniki niż naturalne chłodzenie. Porowaty materiał w czasie procesu wytwarzania można ozdabiać formując na nim wzór, za pomocą prasowania lub wytłaczania.

Do wytwarzania roztworów polimeru, w skład których wchodzi głównie poliuretanowy elastometr, jako rozpuszczalnik stosuje się na przykład dwumetyloformamid, dwumetyloacetamid, sulfotlenek dwumetylowy, dioksan, toluen, aceton, czterowodorofuran, cykloheksan i podobne. Zależnie od potrzeb, do roztworów polimeru można dodawać stabilizatory, środki antystatyczne, środki zmiękczające, antyutleniające, pochłaniacze promieniowania nadfioletowego, napełniacze, środki smarowe i inne dodatki.

Skóropodobny materiał według wynalazku oznacza nie tylko materiał, w którym odpowiednie warstwy są ciągłe, ale także materiał, w którym warstwy są nieciągłe, na przykład materiał wytworzony z podkładu perlowej warstwy, barw-

nej warstwy i czystej warstwy, które otrzymuje się oddzielnie a następnie kolejno łączy się w jedną całość. Zazwyczaj jednak materiał wytworzony z ciągłych warstw jest korzystniejszy ze względu na wysoką wydajność procesu, dogodność przeprowadzania kolejnych jego etapów i możliwość łatwego otrzymania jednolitego odcienia perlowego.

Poniższe przykłady ilustrują wynalazek nie ograniczając jego zakresu. Procentowe wartości w przykładach podane są w procentach wagowych.

Przykład I. Nietkany materiał z włókien nylonowych impregnuje się roztworem zawierającym 20% elastomeru poliuretanowego I wytworzonego z adypinianu glikolu polietylenowego, 4,4'-dwiuizocyjanianu dwufenylometanu i glikolu etylenowego, 5% czarnego pigmentu o nazwie handlowej Carbone Black i 75% dwumetyloformamidu. Roztworem tym pokrywa się impregnowana tkanina, w ilości 110 g/m<sup>2</sup> w przeliczeniu na ciało stałe. Tkaninę zanurza się następnie w wodnym roztworze zawierającym 50% dwumetyloformamidu i utrzymuje w nim w temperaturze 50°C w ciągu 30 minut, aby wywołać koagulację, po czym odparowuje się rozpuszczalnik a tkaninę suszy się.

Otrzymany w ten sposób porowaty podkład powleka się roztworem zawierającym 6% wyżej wymienionego elastomeru poliuretanowego I, 5% złotobrazowego pigmentu o handlowej nazwie Iriodin DX-Ti 100 wytworzonego przez firmę Merck Co., 10% dwumetyloformamidu, 49% czterowodorofuranu i 30% cykloheksanonu.

Po wysuszeniu otrzymuje się perlową warstwę na porowatym podkładzie. Grubość jej mierzona dla ciała stałego wynosi 2 μ. Następnie na tak przygotowany materiał nakłada się roztwór składający się z 6% elastomeru I, 4% brązowego barwnika w postaci soli kompleksowej o handlowej nazwie Lanyl Brown 3R, wytworzonego przez firmę Sumitomo Chem. Ind. Co., 10% dwumetyloformamidu, 49% czterowodorofuranu i 30% cykloheksanonu. Po wysuszeniu na perlowej warstwie tworzy się barwna warstwa o grubości 2 μ mierzona dla ciała stałego.

Wytworzony w ten sposób arkusz porowatego materiału I składa się z podkładu o grubości 1,2 mm i gęstości równej 0,73 g/cm<sup>3</sup>, perlowej warstwy o grubości 2 μ i barwnej warstwy o grubości 2 μ. W warstwie perlowej ilość perlowego pigmentu wynosi 83% w stosunku do polimeru, a w barwnej warstwie ilość barwnika wynosi 67% w stosunku do polimeru. Otrzymany arkusz porowatego materiału I ma stosunkowo intensywne, bardzo czysty kolor o ładnym odcieniu perlowym, taki sam jak kolor barwnej warstwy. Materiał ten jest miękki i charakteryzuje się bardzo dobrą wytrzymałością na zmęczenie przez zginanie, w związku z tym jest dobrym tworzywem skóropodobnym.

Porównawcza próba 1. Roztwór poliuretanowego elastomeru, taki sam jak roztwór stosowany w przykładzie I do otrzymania perlowej warstwy miesza się w stosunku 1:1 z roztworem poliuretanowego elastomeru takim samym, jak roztwór

stosowany w przykładzie I do wytworzenia barwnej warstwy.

Otrzymanym roztworem pokrywa się porowaty podkład, taki sam jak podkład stosowany w przykładzie I. Grubość wytworzonej powłoki po wysuszeniu, mierzona dla ciała stałego wynosi  $4\ \mu$ . Wytworzony w ten sposób arkusz porowatego materiału II ma powłokę o grubości  $4\ \mu$ , warstwę zawierającą perłowy pigment w ilości 42% w stosunku do polimeru i barwnik w ilości 33% w stosunku do polimeru. Materiał II ma znacznie gorsze własności ze względu na czystość barwy i perłowy odcień, a kolor materiału II różni się od koloru brązowego barwnika w postaci soli kompleksowej i ma czarny odcień. Kolor arkusza porowatego materiału różni się od pożądanego koloru. Porównawcza próba 2. Wytwarza się roztwór zawierający 6% elastomeru poliuretanowego I, takiego samego jak elastomer stosowany w przykładzie I, 1,5% złotobrazowego perłowego pigmentu o nazwie handlowej Iriodin DY-Ti 100 wytworzonego przez firmę Merck Co., 4% kompleksowej soli brązowego barwnika o nazwie handlowej Lanyl Brown 3R, wytworzonego przez firmę Sumitomo Chem. Ind. Co., 10% dwumetyloformamidu, 49% czterowodorofuranu i 26% cykloheksanonu.

Wytwarza się dwa arkusze porowatego podkładu takiego samego jak w przykładzie I, po czym pokrywa się je powyższym roztworem. Grubość powłok w postaci ciała stałego wynosi  $2\ \mu$  i  $4\ \mu$  odpowiednio dla arkuszy porowatego materiału III i IV. Każdy z nich ma gorsze własności pod względem czystości barwy i jakości perłowego odcienia. Arkusz porowatego materiału III ma błądy odcień, a kolor arkusza porowatego materiału IV jest czarnobrazowy. W przypadku każdego z tych materiałów nie otrzymuje się pożądanego koloru.

Przykład II. W sposób podany w przykładzie I wytwarza się arkusze porowatych materiałów V—XIII zmieniając w sposób poniżej podany ilości dodawanego perłowego pigmentu i barwnika. Czystość barwy i perłowy odcień każdego arkusza materiału ocenia się gołym okiem. Właściwości arkuszy skóropodobnego materiału oceniało 30 osób, przy czym maksymalna ocena wynosiła 10 punktów. Otrzymane wyniki przedstawione są w tablicy 1, w której większe wartości oznaczają lepsze własności.

Tablica 1

Arkusze porowatego materiału	Zawartość pigmentu w perłowej warstwie % wagowe	Zawartość barwnika w warstwie barwnej % wagowe	Odcień perłowy	Czystość barwy	Ogólna ocena
1	2	3	4	5	6
V	83	10	9	10	10
VI	83	50	10	10	10
VII	83	100	9	9	9

Tablica 1 (ciąg dalszy)

	1	2	3	4	5	6
VIII		83	200	8	7	8
IX		83	400	1	1	1*
(porównawczy)						
X		30	50	9	9	9
XI		200	50	10	10	10
XII		400	50	7	8	8
XIII		600	50	3	5	2*
(porównawczy)						

\* Wygląd i fizyczne własności, takie jak wytrzymałość na zmęczenie przez zginanie uległy znacznemu pogorszeniu.

Przykład III. Przygotowuje się roztwór składający się z 12% poliuretanowego elastomeru II wytworzonego z glikolu polikaprolaktonowego, 4,4'-dwuizocyanianu dwufenylometanu i butanodiolu-1,4, 2% polichlorku winylu, 3% ciemnoczerwonego pigmentu o handlowej nazwie N-165 Red wytworzonego przez firmę Dainichiseika Ind. Co. i 83% dwumetyloacetamidu. Roztworem tym pokrywa się arkusz polietylenowy w ilości  $65\ \text{g/m}^2$  w przeliczeniu na ciało stałe.

Powleczony arkusz poddaje się działaniu wodnego roztworu zawierającego 30% dwumetyloformamidu w ciągu 30 minut w temperaturze  $30^\circ\text{C}$ . Powłokę zluszcza się z polietylenowego arkusza, usuwa się rozpuszczalnik i suszy. Wytworzonym w ten sposób porowatym arkuszem laminuje się nylonowy materiał nietkany w celu utworzenia porowatego podkładu. Następnie sporządza się mieszaninę składającą się z 6% wyżej wymienionego poliuretanowego elastomeru II, 2% czerwonego pigmentu o handlowej nazwie Cadmium type wytworzonego przez firmę Dainichiseika Ind. Co., 10% dwumetyloacetamidu, 50% czterowodorofuranu i 32% cykloheksanonu, przy czym miesza się ją starannie przez ucieranie.

Otrzymaną w ten sposób ciekłą mieszaniną pokrywa się powierzchnię wyżej wymienionego podkładu tak, aby grubość powłoki w postaci ciała stałego wyniosła  $2\ \mu$ . Powleczony podkład suszy się i prasuje aby uformować na jego powierzchni ziarnisty wzór, po czym na porowaty podkład nakłada się warstwę kryjącą. Następnie nakłada się na nią perłową warstwę, którą sporządza się z roztworu składającego się z 6% wyżej wymienionego elastomeru poliuretanowego II, 6% czerwonego pigmentu o nazwie handlowej Iriodin R Ti 100 wytworzonego przez firmę Merck and Co., 15% dwumetyloacetamidu, 46% czterowodorofuranu i 27% cykloheksanonu.

Po wysuszeniu grubość warstwy perłowej wynosi  $3\ \mu$  mierzona dla ciała stałego. Warstwę tę następnie pokrywa się roztworem składającym się z 7% elastomeru poliuretanowego III wytworzonego z glikolu polietylenowego, 4,4'-dwuizocyanianu dwufenylometanu i glikolu etylenowego, 3% kompleksowej soli barwnika o barwie wina, o handlowej

nazwie Lanyl violet, wytworzonego przez Sumitomo Chem. Ind. Co., 15% dwumetyloacetamidu, 48% czterowodorofuranu i 27% cykloheksanonu.

Powłoka ta po wysuszeniu tworzy barwną warstwę, o grubości 2  $\mu$  mierzonej dla ciała stałego. Na zakończenie sporządza się roztwór składający się z 20% wyżej wymienionego elastomeru III, 5% dwumetyloacetamidu i 77% czterowodorofuranu. Wysuszona powłoka z tego roztworu tworzy czystą warstwę o grubości 20  $\mu$  mierzonej dla ciała stałego.

Wytworzony w powyższy sposób arkusz porowatego materiału XIV składa się z podkładu o grubości 1,0 mm, kryjącej warstwy o grubości 2  $\mu$ , perlowej warstwy o grubości 3  $\mu$ , barwnej warstwy o grubości 2  $\mu$  i czystej warstwy o grubości 20  $\mu$ . W perlowej warstwie zawartość perlowego pigmentu wynosi 100% w stosunku do polimeru, a zawartość barwnika w barwnej warstwie wynosi 43% w stosunku do polimeru. Powyższy sposób pozwala na łatwe otrzymanie arkuszy porowatego materiału i łatwe dobieranie barwy, ponadto produkt ten ma czystą jednorodną barwę i bardzo ładny odcień perlowy, a tym samym dużą wartość handlową.

Przykład IV. Sporządza się roztwór składający się z 15% poliuretanowego elastomeru IV zawierającego 4,2% azotu, wytworzonego z adypinianu glikolu polibutylenowego, 4,4'-dwiizocyanianu dwufenylometanu i butanodiolu-1,4, 3% czarnego pigmentu o handlowej nazwie Carbon Black i 82% dwumetyloformamidu. Roztworem tym impregnuje się niekany materiał z włókien nylonowych, po czym tym samym roztworem pokrywa się impregnowaną tkaninę w ilości 14 g/m<sup>2</sup> w postaci ciała stałego.

Następnie w celu przeprowadzenia koagulacji tkaninę zanurza się w wodnym roztworze zawierającym 40% dwumetyloformamidu i utrzymuje w temperaturze 40°C w ciągu 30 minut do wywołania koagulacji, po czym usuwa się rozpuszczalnik i suszy otrzymując porowaty podkład. Mieszaninę składającą się z 7% wyżej wymienionego poliuretanowego elastomeru IV, 3% pigmentu o handlowej nazwie Carbon Black, 15% dwumetyloformamidu, 45% czterowodorofuranu i 30% cykloheksanonu miesza się przez ucieranie.

Wytworzoną w ten sposób ciekłą mieszaniną pokrywa się powierzchnię wyżej wymienionego porowatego podkładu. Powłoka po wysuszeniu, tworzy barwną warstwę, której grubość mierzona dla ciała stałego po wysuszeniu wynosi 2  $\mu$ . Następnie nakłada się na nią roztwór składający się z 7% wyżej wymienionego elastomeru IV, 4% szarego, perlowego pigmentu o handlowej nazwie Iriodin Ti 100 wytworzonego przez firmę Merck Co., 15% dwumetyloformamidu, 44% czterowodorofuranu i 30% cykloheksanonu. Po wysuszeniu powstaje perlowa warstwa o grubości 3  $\mu$ .

Otrzymany w ten sposób arkusz porowatego materiału XV składa się z podkładu o grubości 1,3 mm, barwnej warstwy o grubości 2  $\mu$  i perlowej warstwy o grubości 3  $\mu$ . W barwnej warstwie zawartość pigmentu o handlowej nazwie Carbon Black wynosi 43% w stosunku do polimeru, a w perlowej warstwie zawartość szarego, perlowego pigmentu

w stosunku do polimeru wynosi 57%. Otrzymany w ten sposób porowaty materiał XV ma bardzo ładny perlowy odcień i nadaje się do produkcji damskiego i męskiego obuwia, sandałów i artykułów dekoracyjnych. Sporządza się roztwór składający się z 20% powyższego poliuretanowego elastomeru IV, 3% dwumetyloformamidu i 77% czterowodorofuranu. Roztworem tym powleka się powyższy porowaty materiał XV. Po wysuszeniu powstaje czysta warstwa o grubości 20  $\mu$ . Wytworzony w ten sposób materiał XVI ma bardzo ładny odcień perlowy o połysku emalii.

Przykład V. Sporządza się roztwór składający się z 10% poliuretanowego elastomeru IV, 4,1% polichloroku winylu, 3% brązowego pigmentu o nazwie handlowej Azo type wytworzonego przez Dai-nichiseika Ind. Co., i 86% dwumetyloformamidu, którym pokrywa się arkusz polietylenowy w ilości 80 g/m<sup>2</sup> w przeliczeniu na ciało stałe. Powleczony arkusz poddaje się działaniu wodnego roztworu zawierającego 40% dwumetyloformamidu w ciągu 30 minut w temperaturze 30°C, po czym zluszcza się powłokę z arkusza polietylenowego, usuwa rozpuszczalnik i suszy.

Otrzymanym arkuszem laminuje się nylonową tkaninę w celu wytworzenia podkładu. Następnie sporządza się roztwór składający się z 6% poliuretanowego elastomeru V, zawierającego 6% azotu, wytworzonego z glikolu polietylenowego, 4,4'-dwiizocyanianu dwufenylometanu i glikolu etylowego, 4% brązowego barwnika w postaci soli kompleksowej o handlowej nazwie Lanyl Brown, wytworzonego przez firmę Sumitomo Chem., Ind. Co., 17% dwumetyloformamidu, 45% czterowodorofuranu i 28% cykloheksanonu. Roztworem tym powleka się powyższy podkład.

Po wysuszeniu otrzymuje się barwną warstwę, której grubość mierzona dla ciała stałego wynosi 2  $\mu$ . Następnie nakłada się roztwór składający się z 7% poliuretanowego elastomeru IV takiego samego jak elastomer stosowany do wytwarzania podkładu, 1% polichloroku winylu, 7% złotobrazowego perlowego pigmentu o handlowej nazwie Iriodin DY-Ti 100 wytworzonego przez firmę Merck Co., 1% brązowego barwnika w postaci soli kompleksowej o nazwie handlowej Lanyl Brown, wytworzonego przez firmę Sumitomo Chem. Ind. Co., 15% dwumetyloformamidu, 4,2% czterowodorofuranu i 27% cykloheksanonu.

Powłoka ta ma grubość 3  $\mu$  jako ciało stałe. Powłokę tę suszy się i wytłacza na niej gruboziarnisty wzór. Powłoka ta tworzy perlową warstwę. Następnie nakłada się na nią roztwór składający się z 20% powyższego poliuretanowego elastomeru V, 3% dwumetyloformamidu i 77% czterowodorofuranu. Po wysuszeniu powstaje czysta warstwa o grubości 20  $\mu$ , mierzonej dla ciała stałego. Arkusz otrzymanego porowatego materiału XVII zawiera barwną warstwę o grubości 2  $\mu$ , perlową warstwę o grubości 3  $\mu$  i czystą warstwę o grubości 20  $\mu$ . Ilość barwnika w barwnej warstwie wynosi 67% w stosunku do polimeru, a ilość pigmentu i barwnika w perlowej warstwie wynosi odpowiednio 88% i 13% w stosunku do polimeru.

Otrzymany w ten sposób arkusz porowatego ma-

teriału ma bardzo ładny perłowy odcień oraz połysk i nadaje się do wytwarzania damskich butów.

Przykład VI. W sposób analogiczny, jak w przykładzie I wytwarza się arkusze porowatego materiału, z tym, że zmienia się grubość perłowej warstwy i barwnej warstwy w poniżej podany sposób. Perłowy odcień i czystość barwy każdego produktu ocenia się gołym okiem, a chwyt ręką, wytrzymałość materiału na zmęczenie przez zginanie ocenia się za pomocą urządzenia o handlowej nazwie JIS K-6505. Własności skóropodobnego materiału są oceniane łącznie, przy czym maksymalna ocena wynosi 10 punktów. Otrzymane wyniki są przedstawione w tabelcy 2.

Tabela 2

Arkusz porowatego materiału	Grubość perłowej warstwy $\mu$	Grubość barwnej warstwy $\mu$	Odcień perłowy	Czystość	Wytrzymałość na zmęczenie przez zginanie $\times 10000$ (ilość)	Chwyt	Ogólna ocena
XIX	2	2	2	10	105	10	10
XVIII	2	6	9	9	90	8	9
XX (porównawczy)	2	20	2	2	20	2	2
XXI	6	2	9	9	80	9	9
XXII (porównawczy)	20	2	4	5	25	2	3

## Zastrzeżenia patentowe

1. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1–300% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz nałożoną na warstwę (b) perłową warstwę (a) o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer.

2. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1–70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

3. Materiał według zastrz. 1, **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

4. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1–300% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (b) perłową warstwę (a)

o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz nałożoną na warstwę (a) czystą warstwę (c) o grubości 0,1–100  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie przezroczysty poliuretanowy elastomer.

5. Materiał według zastrz. 4, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1–70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

6. Materiał według zastrz. 4, **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

7. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład perłową warstwę (a) o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz nałożoną na warstwę (a) barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i barwnika w ilości 1–300% wagowych w przeliczeniu na polimer.

8. Materiał według zastrz. 7, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1–70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

9. Materiał według zastrz. 7, **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

10. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład perłową warstwę (a) o grubości 0,2–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3–500% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (a) barwną warstwę (b) o grubości 0,1–10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy

15

elastomer i barwnika w ilości 1—300% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz nałożoną na warstwę (b) czystą warstwę (c) o grubości 0,1—100  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie przezroczysty poliuretanowy elastomer.

11. Materiał według zastrz. 10, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1—70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

12. Materiał według zastrz. 10 **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

13. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład perłową warstwę (a) o grubości 0,2—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3—500% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (a) barwną warstwę (b) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i barwnika w ilości 1—300% wagowych w przeliczeniu na polimer oraz kryjącą warstwę (d) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1—600% wagowych w przeliczeniu na polimer, znajdującą się pomiędzy podkładem i perłową warstwą (a).

14. Materiał według zastrz. 13, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1—70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

15. Materiał według zastrz. 13, **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

16. Skóropodobny materiał o odcieniu perłowym zawierający warstwy polimerów na podkładzie

16

składającym się z włóknistej maty i porowatej powłoki z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer, **znamienny tym**, że zawiera nałożoną na podkład perłową warstwę (a) o grubości 0,2—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i perłowego pigmentu w ilości 3—500% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (a) barwną warstwę (b) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i barwnika w ilości 1—300% wagowych w przeliczeniu na polimer, nałożoną na warstwę (b) czystą warstwę (c) o grubości 0,1—100  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie przezroczysty poliuretanowy elastomer oraz kryjącą warstwę (d) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer i pigmentu w ilości 1—600% wagowych w przeliczeniu na polimer, znajdującą się pomiędzy podkładem i perłową warstwą (a).

17. Materiał według zastrz. 16, **znamienny tym**, że perłowa warstwa (a) zawiera perłowy pigment o wymiarach cząstek 1—70  $\mu$  otrzymany przez pokrycie miki tlenkiem tytanu.

18. Materiał według zastrz. 16, **znamienny tym**, że barwna warstwa (b) zawiera poliuretanowy elastomer otrzymany z glikolu polietylenowego.

19. Sposób wytwarzania skóropodobnego materiału o odcieniu perłowym, **znamienny tym**, że na podkład składający się z włóknistej maty i porowatej powłoki nakłada się perłową warstwę (a) o grubości 0,2—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer oraz perłowego pigmentu w ilości 3—500% wagowych w przeliczeniu na polimer, po czym nakłada się na nią warstwę (b) o grubości 0,1—10  $\mu$  składającą się z polimeru zawierającego głównie poliuretanowy elastomer oraz z barwnika w ilości 1—300% wagowych w przeliczeniu na polimer.