

Warszawa, 21 października 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



b21h 3/00

## RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 23683.

Kl. 55 f, 11/01.

Brick Trust Limited  
(Londyn, Wielka Brytania).

### Sposób nadawania materiałom nieprzepuszczalności i ogniotrwałości.

Zgłoszono 15 maja 1934 r.

Udzielono 8 sierpnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 16 maja 1933 r. (Francja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu obróbki materiałów, np. papy, tektury, materiałów włókienniczych, włóknistych i drzewnych w celu nadania im nieprzepuszczalności i ogniotrwałości.

Dotychczas nadaje się nieprzemakalność papierom, tekturom albo materiałom włókienniczym przez nasycanie ich parafinami, ozokerytami, pokostami, których podstawą są rozmaite żywice, kalafonie i t. d.; roztworami kwasu siarkowego, krzemianu sodowego lub potasowego, octanu glinowego, fluorokrzemianu i t. d.; kąpielami z olejów sulfonowanych; smarami pochodzenia roślinnego lub zwierzęcego, przeprowadzonymi na gorąco w stan ciekły; substancjami tłuszczowymi; kwasami organicznymi, bogatymi w węgiel, oraz ich e-

strami i t. d., przyczem pokrywa się powierzchnię tektur, papierów albo materiałów włókienniczych warstwą, przenikającą mniej lub bardziej głęboko do wnętrza materiału i tworzącą cienką błonkę ochronną, która zapobiega zwilżaniu powierzchni materiału wodą.

Każdy z wymienionych materiałów nasycających stosuje się w zupełnie określonym celu dla nadania papierowi, tekturze lub materiałowi włókienniczemu specjalnych właściwości, to jest dla uczynienia go nieprzemakalnym albo odpornym wobec substancyj tłustych albo słabo kwaśnych.

Stosowane dotychczas sposoby nasycania poza wysokimi kosztami mają tę wadę, że nie można ich stosować bez wyjątku w celu nadania jakiegokolwiek postaci zabez-

pieczenia, a każdy z nich wymaga użycia całego szeregu produktów odpowiednich do każdego celu. Niektóre z nich wymagają nawet stosowania dość wysokich temperatur, od 110 do 140°C, co wymaga starannego dozoru, gdyż w razie wzrostu temperatury powyżej pewnej granicy, może nastąpić całkowite odwodnienie celulozy i zbyt nie jej wysuszenie, wskutek czego rozpoczyna się zwęglanie lub niszczenie jej budowy włóknistej.

Wiadomo zwłaszcza, że istnieje cały szereg sposobów nasycania tektury, papieru lub materiałów włókienniczych, polegających zwykle na stosowaniu parafiny, węglowodorów, smół, alunów i t. d. w postaci błonki izolacyjnej, którą osadza się na jednej lub czasem na obu stronach worków papierowych, tekturowych lub jutowych. Czasem konieczne jest specjalne przygotowanie powierzchni papieru albo tektury, aby materiał nasycający mógł dobrze do niej przylgnąć; w tym celu stosuje się sole hydrolizujące oraz parafiny stopione, a następnie prowadzi się materiał przez kalandry, ogrzane do wysokich temperatur.

Sposób według wynalazku niniejszego nie polega na zwykłym powleczeniu jednej lub obydwóch stron materiału odpowiednim materiałem nasycającym, lecz na takiej obróbce, iż materiał nasycający przenika do wnętrza komórek, otacza włókna, zmienia ich budowę wewnętrzną, zostaje w nich utrwalaony i nadaje produktowi ogniotrwałość.

Przedmiotem wynalazku niniejszego jest więc sposób nadawania wszelkiego rodzaju papierowi, tekturze lub materiałom włókienniczym, a także wszelkim materiałom włóknistym i drzewnym nieprzepuszczalności względem wody, alkoholi, węglowodorów, kwasów, tłuszczów, masła, produktów mleczarskich, smarów, miękkich mydeł, nawozów, superfosfatów, produktów sublimujących, produktów higroskopijnych lub wilgotnych, świeżych ryb,

mięsa i t. d., a nawet pewnych substancji gazowych.

Sposób według wynalazku przekształca skład papieru, tektury, materiału włókienniczego lub jakiegokolwiek drzewnego materiału w taki sposób, że staje się on podstawą produktu ogniotrwałego, który pod działaniem ciepła, pochodzącego ze spalania gazów albo par, zwęglą się bez płomienia, mogącego się zeń wydobyć lub przenieść, a nawet płomień ten gaśnie z braku składników palnych.

Sposób nasycania i nadawania ogniotrwałości według wynalazku można stosować do obróbki wszelkich papierów, tektur, materiałów włókienniczych, materiałów włóknistych lub drzewnych albo po ich wytworzeniu, albo też w ciągu wytwarzania ich lub jako zakończenie procesu wytwarzania ich, przyczem otrzymany materiał jest sklejany lub niesklejany, jeśli jest w arkuszach, w zwojach albo też, jest przerabiany na takie wyroby, jak skrzynki, zbiorniki, butle, garnki, rury, dywany, sznury, taśmy, worki i t. d.

Papiery, tektury i t. d., obrobione sposobem według wynalazku niniejszego, można poddawać wytłaczaniu, fałdowaniu lub innym zabiegom mechanicznym, po których nie łamią się one, ani nie pękają, i zachowują nieprzepuszczalność.

Sposób według wynalazku, poza wymienionymi już zaletami, posiada zalety następujące.

1. Można otrzymywać produkty kondensacji przy użyciu produktów chemicznych, rozpowszechnionych na rynku i mających bardzo niską cenę.

2. Produkty kondensacji można wprowadzać na papiery lub tektury, zwłaszcza przy zastosowaniu bardzo prostego aparatu, umieszczonego między wałkami maszyn uprzednio zainstalowanych, przed przeprowadzeniem przez kalandry wykończające.

3. Niektóre kapiele, stosowane dotychczas przy początkowym wyrobie pa-

pieru lub tektury, można zastąpić roztworami, które przy zastąpieniu tych kąpielí nadają papierom albo tekturze nieprzemakalność lub ogniotrwałość, stanowiące cel niniejszego wynalazku.

4. Do przygotowywania tych kąpielí stosuje się jedynie roztwory wodne, wywiązujące pary, mniej przykre, lub nie wywiązujące żadnych par i mniej lub bardziej utleniające, wobec czego zbyteczne się staje ostrożności, stosowane przeciwko wydzielaniu się mniej lub bardziej niebezpiecznych gazów, ani też niepotrzebne jest jakiegokolwiek urządzenie do odzyskiwania lotnych rozpuszczalników.

5. Wreszcie stosuje się temperaturę zaledwie około 50°C, która nie wpływa na zmianę składu stosowanego materiału.

Przy stosowaniu sposobu tego do obróbki papieru, papier odwija się z walca, i wprowadza do pierwszej kąpeli.

Pierwsza kąpiel składa się z wodnej zawiesiny, otrzymanej przez połączenie węglanu metalu ze zmydłonym kwasem tłuszczowym.

Po wyjściu z pierwszej kąpeli papier przechodzi pod walcami, usuwającymi nadmiar roztworu, albo między niemi.

Włókna zostają w ten sposób nasycone emulsją soli metali alkalicznych i kwasów tłuszczowych.

Następnie papier prowadzi się przez drugą kąpiel, stanowiącą wodny roztwór siarczanu cynkowego o niższej lub wyższej procentowości, zależnie od pożądaných właściwości produktu.

Po opuszczeniu tej drugiej kąpeli materiał przechodzi pod walcami, wyciskającymi nadmiar roztworu, albo pomiędzy niemi.

W ten sposób włókna zostają nasycone np. stearynianem cynku, nierozpuszczalnym w wodzie, alkoholu lub eterze i powstającym dzięki reakcji podwójnej wymiany między siarczanem cynku a stearynianem sodowym w roztworze wodnym.

Następnie papier, tektura lub materiał włókienniczy przechodzi do kąpeli trzeciej, złożonej z wodnego, nadającego ogniotrwałość oraz nieutleniającego 10%-owego roztworu soli, zawierającego: 1% uwodnionego boranu sodowego, 5% fosforanu sodowego, 2% fosforanu amonowego, 1,5% wolframianu sodowego i 0,5% tlenochlorku fosforu.

Ogniotrwałość tego roztworu, stanowiąca jedną z ważnych cech niniejszego wynalazku, znacznie obniża palność ciał organicznych, ponieważ przeszkadza rozszerzaniu się płomieni oraz spalaniu.

Oczywiście, podany skład roztworu można zmieniać w szerokich granicach, nie przekraczając zakresu wynalazku.

W celu przygotowania tego roztworu, należy rozpuścić kwas borny, fosforan trójsodowy, fosforan amonu oraz wolframian sodowy, a następnie dodać do amonjaku tlenochlorku fosforu, co da trójamid fosforowy  $PO(NH_2)_3$ , i wtedy dopiero zmieszać oba roztwory.

Tlenochlorku fosforu możnaby dodać do alkoholu, który w reakcji z nim wytworzyłby fosforan trójetylu  $PO(OC_2H_5)_3$ , a następnie możnaby fosforan ten zmieszać z pierwszym roztworem; tak samo wynik byłby jeszcze lepszy, gdyby cynkoetylu w roztworze eterowym dodać do tlenochlorku fosforu, z czego powstałby chlorek tetraetylofosforowy, lecz ceny cynkoetylu, żądane przez wytwórnie produktów chemicznych, uniemożliwiają zastosowanie go jako środka przeciwutleniającego.

Według wynalazku wolframian sodowy stosuje się w celu wyrównania strat amonjaku, które ewentualnie powstają wskutek ogrzewania kalandrów, chociaż kalandry utrzymuje się w stosunkowo niskich temperaturach, a mianowicie w temperaturach 30 — 75°C. Do roztworu boro-fosforano-wolframianowego dodaje się małą ilość żelatyny, która służy jako podłoże przy wewnętrznym nasycaniu włókien.

Następnie materiał prowadzi się pod walcami, które wyciskają nadmiar cieczy, zabezpieczającej od ognia oraz działającej przeciwutleniająco.

W dalszym ciągu materiał przechodzi do kąpieli czwartej, zawierającej wodny roztwór tlenu metylenu, który nadaje nierozpuszczalność podłożu koloidalnemu, wytworzonemu w kąpieli poprzedniej. Po wyjściu z tej kąpieli materiał wyciska się między wałkami.

Następującą potem kąpiel stanowi woda do prania z dodatkiem małej ilości tlenochloru fosforu albo chloru lub soli wapniowych, przyczem kąpiel ta posiada temperaturę pokojową. Materiał po wypraniu suszy się, kalandruje i prasuje, ewentualnie nadaje się jego powierzchni ziarnistość lub desień przez wytłoczenie, poczem nawija go się na szpule albo kraje na arkusze.

Nasycanie można również przeprowadzać zapomocą pistoletów lub innych aparatów natryskowych. Można również ułatwić suszenie, stosując próżnię albo gorące powietrze. Po każdym przejściu materiału przez naczynie z kąpielą nasycającą można go przepuszczać przez ogrzane kalandry, mniej lub bardziej odwadniające materiał podczas przejścia przez nie, co zwiększa chłonność materiału w następnej kąpieli.

Stężenia wyżej podanych roztworów mogą być zmieniane, zależnie od rodzaju celulozy, tworzącej papier lub fakturę, albo włókien, stanowiących materiał włókienniczy, oraz od rodzaju włókien roślinnych, stosowanych do wyrobu sznurów, a naogół od budowy materiału włóknistego lub drzewnego, obrabianego lub przeznaczonego do obróbki, oraz od minimalnego czasu zanurzania, zwilżania w kąpielach lub zraszania albo natryskiwania zapomocą pistoletów, działających zapomocą powietrza sprężonego. Przy obróbce lin, włókien albo materiałów celulozowych, niena-

winiętych na bębny lub szpule, materiały te zanurza się w wyżej podanych kąpielach.

Sposobem według wynalazku można nasycać ścianki zbiorników, przeznaczonych do napojów gorących, co jest niemożliwe do przeprowadzenia zapomocą parafiny albo ciała, topiących się między 45 i 63°C.

Materiał, nasycony sposobem według wynalazku, posiada dużą odporność na działanie kwasów, co pozwala na wytwarzanie z niego przedmiotów specjalnych, np. rękawiczek, płaszców, ubrań, koszul, pokrowców i t. d., mających na celu zabezpieczenie przeciwko gazom personelu drużyny oczyszczającej, której powierzono dezynfekcję miejsc, zakażonych iperytem lub innymi substancjami żrącymi, przyczem wymienione części odzieży, tak wytworzone, są tak tanie, iż można je zniszczyć lub spalić po skończonej pracy. Poza tem materiały, obrobione sposobem według wynalazku, mogą służyć do zamykania schronów dla ludności cywilnej przeciwko gazom; do powlekania lub pokrywania miejsc, przeznaczonych do ochrony, słowem wszelkie zabezpieczenie tak trudne dotychczas do przeprowadzenia przeciwko działaniu iperytu można zapewnić zapomocą tak obrobionych papierów, które po zakażeniu natychmiast niszczy się, zamiast poddawać je oczyszczaniu, a tem samem unika się niebezpieczeństwa, związanego z tym uciążliwym zabiegiem.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób nadawania materiałom włóknistym, np. papierowi, nieprzepuszczalności względem cieczy oraz ogniotrwałości, znamienny tem, że materiał nasycy się najpierw roztworem soli potasowej kwasu tłuszczowego, np. stearynianem sodowym, następnie roztworem soli, która z rozpuszczalną solą kwasu tłuszczo-

wego tworzy związek nierozpuszczalny, np. roztworem siarczanu cynku, poczem materiał traktuje się wodnym roztworem czynnika, nadającego ogniotrwałość i zawierającego tlenochlorek fosforu w połączeniu z jedną lub kilkoma solami potasowcowemi.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że obróbkę, nadającą ogniotrwałość, prowadzi się w temperaturze 30 — 75°C, np. w temperaturze 50°C.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że jako środek, nadający ogniotrwałość, stosuje się roztwór, otrzymany przez zmieszanie roztworu, zawierającego wolframian lub fosforan potasowca, z roztworem, otrzymanym przez zmieszanie wodnego roztworu amonjaku z tlenochlorem fosforu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że stosuje się roztwór wolframianowo-fosforanowy, zawierający 5% fosforanu trójsodowego, 2% fosforanu amono-

wego, 1,5% wolframianu sodowego, 1% boranu sodowego, i roztwór tlenochlorkowy, zawierający 0,5% tlenochlorku fosforu, zbojętnionego wodnym roztworem amonjaku.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że między poszczególnymi zabiegami obróbki materiał obrabiany odciska się albo suszy, albo odciska się i suszy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że materiał obrabia się roztworem kleju, poczem ewentualnie nadaje się klejowi nierozpuszczalność, np. zapomoć obróbki tlenkiem metylenu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że materiał po nasyceniu przemywa się wodą, zawierającą ślady tlenochlorku fosforu.

Brick Trust Limited.  
Zastępca: M. Skrzypkowski,  
rzecznik patentowy.