

Memoria descriptiva que se acompaña á la Solicitud de Certificado de Adición á la Patente principal N<sup>o</sup> 106.421, expedida el 9 de Julio de 1928 á favor del Dr. Ing. L á s z l ó A u e r , residente en Budapest (Hungria), por "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS SUBSTANCIAS COLOIDES O ISOCOLOIDES, NATURALES O INDUSTRIALES (ARTIFICIALES), QUE CONTENGAN COMPUESTOS CARBONOSOS SIN SATURAR", presentada en el Ministerio de Economía Nacional.



En la patente principal N<sup>o</sup> 106.421 se ha descrito un procedimiento para la modificación de las propiedades físicas de isocoloides naturales y artificiales que contengan compuestos de carbono no saturados, calentándolos con electrolitos (en este término se incluyen sales de ácidos orgánicos ó inorgánicos ciertos ácidos orgánicos, y derivados metálicos de compuestos orgánicos) con ó sin un tratamiento simultáneo ó subsiguiente con gases á presión reducida, ordinaria ó elevada. Los productos obtenidos eran, de los líquidos masas termoplásticas sólidas ó semisólidas, y de los sólidos, sólidos más duros, ó líquidos pastosos ó finos. La aplicación de estos productos se halla en el caucho, linoleum, barnices, jabón, velas y otros usos industriales.

Ulteriores investigaciones sobre los isocoloides orgánicos

no saturados que contengan ácidos de elevado peso molecular ó sus  
15 derivados han permitido añadir grupos valiosos de agentes modifi-  
cantes que actuan efectuando los cambios descritos.

Se ha descubierto que en la serie siguiente de aceites, por  
ejemplo aceite de tung, aceite de linaza, aceite de ricino, acei-  
te de pescados, ("aceite de ballena"), aceite de semilla de ama-  
20 pola, de semilla de girasol, aceite de nabina, aceite de nueces,  
aceite de pino, aceite de trigo, aceite de oliva, la facilidad de  
transformación, bajo iguales condiciones, decrece en el orden in-  
dicado; los aceites primeramente mencionados se atacan más rápi-  
damente y dan por resultado los productos definitivos más duros,  
25 mientras que los aceites del final de la serie se atacan más des-  
pacio y dan productos menos sólidos. Debe advertirse, sin embargo,  
que empleando agentes modificadores adecuados, pueden obtenerse  
productos endurecidos aun de los aceites últimamente mencionados.  
Si, por ejemplo el aceite de ricino se caliente durante 5 horas á  
30 270-290° C, bajo una presión absoluta de una pulgada de la colum-  
na de mercurio con 5% de su propio peso de bicarbonato sódico se  
obtiene un producto sólido, mientras que si se emplea aceite de  
oliva el producto tiene una consistencia análoga á la de la vase-  
lina. Sin embargo, si el aceite de oliva se calienta en las mismas  
35 condiciones con una mezcla de 5% de su peso de bicarbonato sódico  
más un peso igual de peróxido de bario, el producto se aproxima  
al obtenido calentando el aceite de ricino con 3% de su peso de  
bicarbonato sódico solo. Igualmente se ha descubierto que de las  
resinas de origen americano, francés y español, muchas se liquidan  
40 más facilmente que las resinas griegas, aunque las últimas experi-  
mentan perfeccionamientos considerables y aun son adecuadas para  
la fabricación de la laca. Los siguientes agentes, entre otros,  
son muy adecuados para utilizarlos en la liquefacción de resinas:-  
yoduro amónico, sulfato magnésico, cloruro magnésico, carbonato  
45 cincico, bromuro cincico, sulfato sódico, tiocianato de bario,  
cromato plúmbico, dicromato potásico, sulfuro de bario, sulfuro



de cadmio. La liquefacción se efectua con preferencia por tratamiento en caliente de la mezcla de resina y reaccionante en vacio. La adición de un 5% de ácido fórmico á la mezcla aumenta la velocidad de disolución del reaccionante mejorando consiguientemente el producto resultante.

Estas indicaciones no limitan de ningun modo la aplicación del invento y los aceites espécíficos mencionados deben tomarse cada uno como un tipo de una clase.

55 Los productos de los aceites grasos, adecuados para la fabricación de las lacas y barnices, se obtienen por los procedimientos de la patente N° 106.421 particularmente del aceite de tung, de linaza, de ricino, de girasol, grasa de ballena y similar. Para este fin se prestan en casos especiales, aceites minerales, que contienen ácidos nafténicos además de asfaltos y pez. Las resinas dan buenas bases para lacas por solidificación, por ejemplo si la resina se calienta con 5% de su propio peso de peróxido de cinc más un peso igual de sulfito de litio, hasta que se hayan disuelto los reactivos se obtiene una resina endurecida, y por liquefacción proporcionan sustitutivos de aceites secantes para emplearlos en barnices al óleo ya que las resinas liquidadas posean excelentes propiedades secantes.

También se ha descubierto que la modificación de los materiales de partida puede efectuarse no solamente por las sustancias mencionadas en la patente principal, sino por todos los compuestos que comprendan dentro de las moléculas, un residuo inorgánico ácido y un residuo orgánico. Por residuo inorgánico ácido se entiende tal residuo inorgánico que pueda convertirse por la adición de uno ó más átomos de hidrógeno en un ácido inorgánico (incluyendo el ácido carbónico como inorgánico). Se comprenderá que esta definición incluye tales compuestos como derivados halógenos orgánicos (por ejemplo ácido tricloroacético, hidrato al cloral, yodoformo, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobenceno, ácido monocloroacético, 4-cloro-o-anisidina, hidrocioruro de pineno, te-



- 80 tracloruro de naftalina, p-nitro-cloro-benceno, bencilcloruro, trifenil-cloro-metano, acetilcloruro, cloruro de bencilo (ácidos sulfónicos orgánicos y sus halogenados y esteres) por ejemplo:
- 2:6:8 naftilaminodisulfonato sódico,  
2:6:8 naftoldisulfonato "
- 85 1:8:3:6 aminonaftoldisulfonato "  
1:5 naftolsulfonato "  
2:3:6 naftoldisulfonato "  
2:6 naftolsulfonato "  
2:6 ácido naftilaminasulfónico sódico
- 90 2:1 ácido naftilaminasulfónico "  
ácido 2-fenilamino-8-naftol-6-sulfónico  
"  $\beta$ -naftilamina 3:6:8 trisulfónico  
"  $\beta$ -naftol 3:6:8 trisulfónico  
"  $\beta$ -naftol 1:5 disulfónico
- 95 " naftaleno 2:6 disulfónico  
cloruro naftaleno 1 sulfonilico  
ácido  $\alpha$  naftilsulfámico  
ácido m-xilidina sulfónico  
ácido benceno sulfónico
- 100 ácido p-tolueno sulfónico  
cloruro p-tolueno sulfonilico  
ácido 5-sulfo salicilico  
ácido p-toluidina m-sulfónico  
cloruro benceno sulfonilico
- 105 ácido 2:5 dicloro benceno sulfónico  
metil p-tolueno sulfonato  
clorosulfonato de etilo
- esteres de ácidos inorgánicos, (por ejemplo dimetilsulfato, trifenil ó tricresilfosfato, carbonatos de nitrocresol), y sales
- 110 inorgánicas ó bases orgánicas, por ejemplo de hidrocioruro m-nitroanilina sulfato de diaminodifenilamina, sulfato de aminóazobenceno, sulfato de difenilamina, hidrocioruro de difenilamina,



hidrobromuro de difenilamina, tricloroacetato de difenilamina, hidrocloreuro de tricloroanilina).

115 Otros ejemplos son o-nitrofenol, p-nitrofenol, p-nitro acetanilida, dinitranilina, fluoresceina, eosina, tiocarbanilida, sulfuro de 4:4'-diaminodifenilo, difenil sulfono.

120 Sin limitarse á la esencia del invento, es preciso indicar que la cantidad de agente modificante empleada segun el invento, es normalmente de 2 á 10% en peso de los materiales de partida. Se ha descubierto que el grado de modificación del producto final aumenta más cuanto más agente modificante se emplee. No es necesario emplear más de 30% ni, en caso de que sean sales, es usualmente posible disolver más de esta proporción. Con los agentes  
125 orgánicos, es evidentemente posible emplear mayores proporciones.

Se ha observado que <sup>de</sup> los agentes modificantes son más eficaces los que según el método Fumkin (veáse por ejemplo Zeitschrift für physicalische Chemie, 1924, 109, 34-49 y las últimas revistas) dan una carga de superficie negativa al liquido, especialmente  
130 agua, en el que se dispersan.



La eficacia del agente modificante si pertenece á la clase de los electrolitos, descrita en la patente principal ó en la nueva clase antes mencionada, es considerablemente mayor cuando se aplica en la forma de particulas de tamaño coloidal, por ejemplo por dispersión en los materiales de partida por medio de una  
135 especie de molienda.

El proceso de modificación puede acelerarse, no solamente por radiaciones como se ha mencionado en la patente principal, sino también haciendo que la mezcla de material de partida y la  
140 parte de electrolito formen parte de un circuito eléctrico.

Escogiendo agentes modificadores adecuados se obtienen productos que son convenientes para la fabricación de barnices y lacas estancas ó impermeables al agua perfeccionadas. Para este fin se escogen agentes modificantes que son esencialmente insolubles ó solo ligeramente solubles en agua, como por ejemplo carbonato de estaño, sulfito de estaño, sulfuro de estaño, sulfuro de an-

150 timonio, sulfuro de cinc, sulfuro de bario, carbonato de bario, sulfito de calcio, sulfito de estroncio, sulfito de magnesio, sulfuro de bario, sulfito de plomo, sulfito de cadmio, sulfuro de cadmio, sulfato mercúrico y similares. Algunos de estos son difícilmente solubles en el material de partida y en tales casos es ventajoso producir el agente modificante in situ. Empleando carbonato de cinc y peróxido de bario de este modo se produce en el aceite, carbonato de bario y óxido de cinc, ambos insolubles en agua, y el producto obtenido subsiguientemente proporciona un barniz excelente impermeable al agua.

Segun otra modificación del procedimiento descrito en la patente principal N° 106.421 el endurecimiento de los isocoloides que contienen ácidos orgánicos no saturados de elevado peso molecular, ó sus derivados, (por ejemplo aceites grasos ó resinas) puede efectuarse sometiendo el material á modificar (por ejemplo los aceites grasos ó resinas) á la acción de peróxidos de metales terreoalcalinos, cinc, magnesio ó una mezcla de dos ó más peróxidos á elevadas temperaturas hasta disolución ó dispersión del peróxido ó peróxidos con consiguiente conversión de los isocoloides hasta que se forma un cuerpo solidificado pero termoplástico.

El endurecimiento (solidificación) puede efectuarse á temperaturas que estén aproximadamente en ó entre los limites de 200° y 300° C y se efectua usualmente entre 250 y 300° C y esto bajo depresión, pero en casos excepcionales puede utilizarse presión mayor que la atmosférica.

Se obtienen los mejores resultados cuando se añade de 2 á 10 % de reactivo al material de partida.

En la industria de los barnices, se ha utilizado el peróxido de bario en pequeños porcentajes en el proceso de endurecimiento de la resina común por medio de cal para oxidar las impurezas, y producir un producto ligeramente coloreado. También se conoce el procedimiento de producir aceites de linaza hervidos de desecación rápida con la ayuda de peróxido de manganeso y de obtener secativos de manganeso (desecadores) con la ayuda del mismo ma-



terial. La fabricación de secativos por medio de peróxido de plomo, es también conocida.

En todos los casos arriba indicados, el objeto, sin embargo, es producir bien solo una variación relativamente insignificante, en la viscosidad y otras propiedades, ú obtener por oxidación ordinaria aceites hervidos de desecación rápida, ó producir secativos sólidos capaces de dar lugar á una propiedad similar en los aceites hervidos utilizados en su fabricación.

La anterior forma de ejecución del presente invento, por otro lado, tiene por objeto producir no secativos, sino materiales endurecidos, que pueden utilizarse como nuevos materiales de trabazón ó vehiculos en los barnices, linóleum, y otros articulos para cuya fabricación se requieren materiales plásticos siendo considerable, según el presente invento, el aumento de viscosidad.

También se ha descubierto que el empleo de sustancias que originan oxígeno, por ejemplo peróxidos, y especialmente peróxidos de metales que ceden compuestos insolubles en agua cuando se combinan con el anión del agente modificante empleado, es conveniente en particular, para la producción de bases de barnices según el invento; el tratamiento de gas oxígeno, que resulta de este procedimiento, parece tener un valor especial para este fin. Los siguientes ejemplos, entre otros, ilustran esta característica. Carbonato de cinc en unión con uno de los siguientes: peróxido de bismuto, peróxido de manganeso, peróxido de níquel, peróxido de cinc, peróxido de estroncio, peróxido de cerio; carbonato mercúrico con peróxido de bario, ó peróxido de magnesio, carbonato plúmbico con peróxido de bario.

Las modificaciones antes descritas en las que los materiales de partida se someten á un tratamiento de gas oxígeno, se distingue de los procedimientos de oxidación ordinarios.

Es natural que esta forma de ejecución del invento no solo se aplica á la producción de bases para barnices sólidos á partir de aceites líquidos, sino también á la conversión, ó conversión par-



215 cial de resinas sólidas ó semisólidas en líquidas para utilizarlas  
en barnices. Mientras que por ejemplo el sulfato de magnesio, sul-  
furo de sodio, yoduro amónico, carbonato magnésico, carbonato cin-  
cico y cromato plúmbico dan excelentes materiales de barnices á  
partir de las resinas los tres últimos (y otros agentes modifica-  
ntes insolubles en agua) son superiores porque los productos hechos  
220 con su ayuda pueden emplearse para barnices impermeables. Natural-  
mente otros constituyentes también presentan en los barnices in-  
fluencia á su impermeabilidad al agua.

Es conveniente designar en esta patente los productos obteni-  
dos por el procedimiento para la modificación de aceites como "pro-  
225 ductos oleicos" y los obtenidos igualmente de las resinas "produc-  
tos resinicos". Por resinas, en esta memoria se entienden resinas  
naturales, por ejemplo resina de colofonia y también mezclas ó  
compuestos químicos con resinas sintéticas.



230 Por la vulcanización de productos oleicos y productos resinicos,  
se obtienen sustancias que proporcionan nuevos tipos de lacas  
y barnices. Pueden utilizarse varias combinaciones de productos  
oleicos y resinicos vulcanizados y no vulcanizados. Por ejemplo,  
un producto resinico puede vulcanizarse y utilizarse como producto  
oleico no vulcanizado; un producto oleico vulcanizado puede utili-  
235 zarse como producto resinico no vulcanizado; pueden vulcanizarse  
juntamente una mezcla de un producto oleico y otro resinico, ó una  
disolución de una tal mezcla en un disolvente adecuado puede tra-  
tarse con un agente vulcanizante. Para el azufre de vulcanización,  
pueden utilizarse cloruro de azufre ú otros reactivos para la in-  
240 troducción de azufre; con cloruro de azufre, la vulcanización se  
efectua en frio, y este reactivo es también adecuado para la vul-  
canización de disoluciones de los productos oleicos ó resinicos.  
La acción perjudicial del ácido clorhídrico libre que se desarrolla  
cuando se utiliza cloruro de azufre puede impedirse por la adición  
245 de agentes neutralizantes ó de otros medios adecuados. Por ejemplo,  
un óxido inorgánico ó un hidróxido por ejemplo, óxido de calcio ó

hidróxido de calcio, ó una amina inorgánica puede mezclarse al producto oleico ó resinico antes de la vulcanización. O bien dichos agentes neutralizantes pueden añadirse al agente vulcanizante antes de su empleo. En algunos casos la vulcanización puede efectuarse antes de la adición del agente neutralizante. En tales casos, también los agentes antes mencionados pueden utilizarse ó la adición de una sustancia orgánica no saturada puede encontrarse ventajosa como esencia de trementina. Los efectos perjudiciales del ácido clorhídrico libre pueden también impedirse pasando un gas á través del producto pulverizado vulcanizado ó de su disolución en un disolvente adecuado, bien solo ó mezclado ó saturado con los vapores de las sustancias básicas volátiles, como por ejemplo amoníaco ó trimetilamina ó con hidrocarburos volátiles no saturados. Si se quiere pueden añadirse aceleradores (como por ejemplo piperidina, pentametileno ditio carbamato, disulfuro tetrametilurámico, heptaldehídoanilina, mercaptobenzotiazoles) y antioxidantes (como p-aminobenzol hidroquinona, compuestos obtenidos por la condensación de y naftilaminas ó mezclas de estos cuerpos con aldehídos). Estas adiciones se han incluido en la patente principal como cuerpos "puramente orgánicos". También pueden añadirse activadores como por ejemplo óxido de cinc.

Los productos vulcanizados son de gran valor para los barnices y las lacas, que proporcionan film ó cintas muy elásticas resistentes á los agentes atmosféricos y adecuados para recocerse. Después del recocido presentan un alto grado de elasticidad y dureza. El caracter de los barnices y lacas puede variar, variando la temperatura de vulcanización, la proporción de azufre, la naturaleza y cantidad del acelerador y el activador, y además por la adición de cuerpos de relleno por ejemplo cuando se emplea negro de gas como relleno de las propiedades de resistencia de las capas de barniz se perfeccionan correspondientemente.

También se ha descubierto que la disolución de los electrolitos ú otros agentes modificadores en los materiales de partida



280 se facilita considerablemente por la adición de ciertos "agentes auxiliares" ó "sensibilizadores". Estos se clasifican en dos grupos llamados los puramente inorgánicos (por ejemplo gel de sílice, tierra de Fuller) y los puramente orgánicos, (como formaldehído, fenol, tiocarbanilida, bencidina, hexametenotetramina, ácido 2:3  
285 hidroxinaftoico,  $\alpha$  naftol, quinolina, pirogalol, benceno, glicerol y ftalamida). Los ejemplos específicos de los agentes auxiliares aquí mencionados se deben tomar como tipo de las sustancias que se han utilizado con éxito para este fin, y no entendiéndose por ellas que comprenden todas las sustancias eficaces. Debemos advertir que algunos de los electrolitos, y todo el número de los  
290 nuevos modificadores especificados en la patente principal actúan como agentes auxiliares (sensibilizadores) cuando se emplean en combinación con otros agentes modificadores. Así por ejemplo la disolución de 5 % de bisulfito sódico en aceite de linaza se facilita, y el color del producto se hace más suave con la adición  
295 de por ejemplo 2% de tales compuestos como sulfato de amino-azobenceno, sulfato de anilina, carbonato de nitrocresilo, dimetilsulfato, ácido tricloroacético, ácido bencenosulfónico, yodoformo, tetracloruro de naftaleno, hidrocloreuro de pineno, ácido m-oxilidenosulfónico, ácido  $\beta$  naftilamina 6:8 disulfónico, ácido  $\beta$  naftilamina-6-sulfónico, cloruro de acetilo, p-nitroacetanilida, hidrato de cloral y trifenil fosfato, naftaleno-1-sulfocloruro, ácido oxálico, hidrobromuro de difenilamina, ácido amino salicilico, ácido de cresilo pálido (ligeramente coloreado), ácido disulfo- 2:6 nafta-  
300  
305' lina, ó-diclorobenceno.

También se ha descubierto que en ciertos casos se obtienen resultados muy buenos cuando el agente modificante empleado contiene sustancias que bajo las condiciones de la reacción desarrollan otros gases en vez de oxígeno. Este es el caso que se presenta especial-  
310 mente si el isocoloide modificado se vulcaniza subsiguientemente para formar sustitutivos del caucho, ó ingredientes para la composición del caucho. Las sustancias que en las condiciones de la re-



acción desarrollan otros gases en vez de oxígeno, son por ejemplo los carbonatos, sulfitos, sulfuros, hidrosulfatos, tiosulfatos y  
315 similares.

Si el material de partida es un aceite graso pueden añadirse pequeñas cantidades de resinas á la mezcla de reacción para impedir la formación de espuma durante el proceso de modificación.

Pueden añadirse plastificantes á los materiales de partida  
320 durante ó después del proceso de modificación, para obtener un producto definitivo más blando. Estos plastificantes pueden ser puramente orgánicos (como glicerol, femol) ó en parte orgánicos y en parte inorgánicos (como por ejemplo fosfato de tricresilo).

Los productos del tratamiento de los isocoloides con agentes  
325 modificantes poseen un índice de yodo más bajo y son menos reactivos que los materiales de partida.

Los siguientes ejemplos se ponen como via de ejemplo de los diversos aspectos del invento y para indicar diversos métodos de llevarlo á la práctica:

Ejemplo 1.

330 300 partes de resina se calientan con 20-30 partes en peso de carbonato de cinc y 5 partes en peso de ácido fórmico con un vacío de 25-30 pulgadas de la columna de mercurio durante 10-12 horas á 270-280° C. El producto es un aceite muy viscoso que puede utilizarse en la industria de los barnices como un sustitutivo  
335 de los aceites secantes, adecuado especialmente para la fabricación de barnices impermeables ó inalterables al agua. La adición de ácido fórmico sirve para acelerar algo la disolución del reactivo.

Ejemplo 2.

340 300 partes de aceite de linaza se calientan á 290-310° C al vacío durante 5 horas, con 30 partes de trifenil clorometano. El producto es un aceite medio viscoso, adecuado para la fabricación de las lacas.

Ejemplo 3.

150 partes de aceite de linaza se calientan al vacío á 280-



310° C durante 5 horas con 7  $\frac{1}{2}$  partes de ácido 2:5 dicloro benceno sulfónico. Se obtiene un producto sólido y blando, adecuado para utilizarlo como base para la fabricación de los barnices.

Ejemplo 4.

300 partes de aceite de linaza se calientan al vacío con 15 partes de trifenil fosfato exactamente como se ha descrito en el ejemplo 3. El producto es un aceite viscoso moderadamente oscuro.

Ejemplo 5.

350 150 partes de aceite de linaza se calientan como se ha descrito en el ejemplo 3 con 10 partes en peso de hidrobromuro de difenilamina. El producto es similar al obtenido en el ejemplo 4.

Ejemplo 6.

355 300 partes de aceite de linaza se calientan como se ha descrito en el ejemplo 3, con 15 partes en peso de p-nitroacetinilida. El producto resultante es sólido, blando, de color moderadamente oscuro que puede usarse ventajosamente en la preparación de barnices.

Ejemplo 7.

360 300 partes de aceite de linaza se calientan con 15 partes de bisulfito de sodio en una vasija abierta provista de un agitador y dos electrodos metálicos. Entre los electrodos se mantiene una diferencia de potencial de 200-250 voltios, y la temperatura se eleva a 300° C. Después de 3 horas a esta temperatura, el producto resultante es más espeso que el obtenido por tratamiento de caldeo del aceite de linaza en ausencia del campo eléctrico, siendo las mismas las demás condiciones.

370 Si el experimento se efectúa en un frasco ó recipiente cerrado con un vacío de 25-30 pulgadas de la columna de mercurio a 250° C, se obtiene un resultado similar. El espesamiento del aceite tiene lugar más rápidamente en presencia de un campo eléctrico que sin él.

En este caso se utilizan una corriente continua de 230 voltios y los electrodos separados  $\frac{1}{2}$  pulgada.



Ejemplo 8.

300 partes de aceite de linaza se calientan en un vacío á  
270-300° C durante 5 horas con una mezcla de  $7 \frac{1}{2}$  partes de carbo-  
375 nato de cinc y  $7 \frac{1}{2}$  partes de peróxido de bario. Al enfriarse el  
producto es un sólido moderadamente blando, adecuado especialmen-  
te para utilizarlo en la preparación de barnices que resisten el  
agua.

Ejemplo 9.

150 partes de aceite de linaza se calientan al vacío á 290-  
380 310°C, durante 5 horas con una mezcla de  $7 \frac{1}{2}$  partes de bisulfito  
de sodio y 3 partes de tierra de Fuller. El producto resultante  
es sólido, moderadamente blando, pero más duro que el obtenido por  
tratamiento en caliente del aceite de linaza con  $7 \frac{1}{2}$  partes de bi-  
sulfito de sodio solo y en las mismas condiciones. Si en este  
385 ejemplo se sustituye la tierra de Fuller por dimetilanilina ó gli-  
cerol, se obtienen resultados muy parecidos. Si se utiliza el gli-  
cerol también actúa lo mismo que un plastificante.

Ejemplo 10.

150 partes de aceite de linaza se calientan en un recipiente  
abierto con  $7 \frac{1}{2}$  partes de ácido 2:5 diclorobenceno sulfónico á  
390 290-310°C durante 5 horas. El producto es un líquido viscoso de  
color algo más oscuro que el obtenido según se describe en el ejem-  
plo 3, pero bajo algunos conceptos más adecuado para utilizarlo en  
la fabricación de barnices.

Ejemplo 11.

300 partes de aceite de linaza se calientan con 15 partes de  
395 peróxido de magnesio con un vacío de 28 pulgadas de la columna de  
mercurio á 250-300°C durante 5 horas. El producto se vierte en mol-  
des y enfriándolo proporciona un sólido duro adecuado para emplear-  
lo en la fabricación de barnices, linóleum y similares.

Ejemplo 12.


300 partes de aceite de linaza se calientan con 15 partes de  
400 peróxido de cinc exactamente como se ha descrito en el ejemplo 1.





loides ó isocoloides, naturales ó industriales (artificiales) que  
contengan compuestos carbonosos sin saturar y un perfeccionamien-  
to en ó modificación del proceso reivindicado en la patente núme-  
ro 106.421 en la que la modificación de las propiedades físicas  
430 de isocoloides orgánicos se efectua por tratamiento con agentes  
modificantes con la aplicación de calor, caracterizado por el he-  
cho de que los agentes modificantes constan de compuestos que  
comprenden dentro de la molécula un radical ácido inorgánico y  
un radical orgánico.

435 2º- Un perfeccionamiento en ó modificación del proceso des-  
crito en la patente Nº 106.421 para la fabricación de productos  
que originan barnices y lacas impermeables ó resistentes al agua,  
caracterizado por el hecho de que los isocoloides que se convier-  
ten en una base para los barnices ó lacas (por ejemplo aceite de  
440 linaza) se trata calentando con un agente modificante, que es  
esencialmente insoluble ó solo ligeramente soluble en agua.



445 3º- Un procedimiento para la producción de barnices y lacas  
resistentes al agua, según lo reivindicado en el punto 2, carac-  
terizado porque los agentes modificantes insolubles se producen  
445 in situ con los isocoloides á modificar por precipitación ó in-  
teracción entre otros materiales relativamente solubles.

450 4º- Un perfeccionamiento en ó modificación del procedimien-  
to reivindicado en la patente Nº 106.421 en el que la modificación  
de las propiedades físicas de los isocoloides orgánicos se efectua  
por tratamiento con aplicación de calor con agentes modificantes,  
caracterizado por el hecho de que se emplean como agentes modifi-  
cantes, ó en adición á sustancias de agentes modificantes, como  
carbonatos, sulfitos, sulfuros, hidrosulfatos, tiosulfatos y si-  
milares, los cuales bajo las condiciones de reacción desarrollan  
455 otros gases en vez de oxígeno.

5º- Un perfeccionamiento en ó modificación del procedimiento  
reivindicado en la patente Nº 106.421 en la que la modificación  
de las propiedades físicas de isocoloides orgánicos se efectua

460 por el tratamiento con agentes modificantes con la aplicación de calor, caracterizado por el hecho de que el isocoloide á modificar, es una resina (por ejemplo colofonia) y el proceso se efectua bajo una presión inferior á la atmosférica.

465 6º- Un perfeccionamiento en ó modificación del procedimiento reivindicado en la patente N° 106.421 en el que la modificación de las propiedades físicas de los isocoloides orgánicos se efectua por tratamiento con agentes modificantes, con la aplicación de calor, caracterizado por someter el material á modificar (por ejemplo aceites grasos ó resinas) á la acción de peróxidos de metales terrecalcalinos, cinc, magnesio ó una mezcla de dos ó más de tales 470 peróxidos á elevada temperatura, hasta disolución ó dispersión del peróxido ó peróxidos con consiguiente conversión del isocoloide, hasta que tiene lugar un cuerpo solidificado pero termoplástico.

475 7º- Un procedimiento segun lo reivindicado en el punto 3, en el que el endurecimiento se efectua á temperaturas que quedan aproximadamente en ó entre los limites de 200º y 300º C.

8º- Un procedimiento segun cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que los agentes modificantes empleados son los que comunican una carga de superficie negativa á un liquido (por ejemplo agua), en el que se dispersan.

480 9º- Una mejora en ó modificación del procedimiento reivindicado en la patente N° 106.421 y en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizada por el hecho de que el agente modificante se añade al isocoloide en la forma de particulas de tamaño coloidal y después se disuelve ó dispersa.

485 10º- Un procedimiento segun lo reivindicado en el punto 9, en el que el agente modificante se lleva al estado coloidal por dispersión en el isocoloide (por ejemplo introduciendo el isocoloide, en un molino dispersor.)

490 11º- Un procedimiento segun lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que el isocoloide durante el tratamiento con el agente modificante se somete



á la acción de un campo eléctrico (por ejemplo se dispone entre los polos opuestos inmersos de un circuito eléctrico, como por ejemplo un circuito de corriente continua que tenga un potencial  
495 entre 100 y 1000 voltios).

12º- Un procedimiento segun cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que se emplea además del agente modificante un peróxido ú otro cuerpo análogo, capaz de dejar el oxígeno libre en el isocoloide durante el tratamiento  
500 de transformación (por ejemplo un peróxido de un metal que ceda compuestos insolubles al agua cuando se combina con el anión del agente modificante empleado).

13º- Una mejora en ó modificación del procedimiento reivindicado en la patente N° 106.421, en la que la modificación de las  
505 propiedades físicas de isocoloides orgánicos se efectua por tratamiento con agentes modificantes, con la aplicación de calor, ó segun lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizada por el hecho de que los isocoloides á modificar son aceites grasos ú otros derivados ó compuestos de ácidos no saturados de elevado peso molecular.  
510



14º- Un procedimiento segun lo reivindicado en el punto 13, en el que el isocoloide á modificar es un aceite secante (como por ejemplo aceite de tung, de linaza ó similar) ó un aceite derivado de los ácidos grasos hidroxilados no saturados (por ejemplo  
515 aceite de ricino) ó un aceite de pescado.

15º- Un procedimiento segun lo reivindicado en cualquiera de los puntos precedentes, en el que el derivado modificado se vulcaniza subsiguientemente.

16º- Un procedimiento segun lo reivindicado en el punto 15,  
520 en el que la vulcanización se efectua por medio de aceleradores y/ó antioxidantes.

17º- Una mejora en ó modificación del proceso reivindicado en la patente N° 106.421 y en cualquiera de los puntos precedentes, caracterizado por el empleo de reactivos auxiliares para el  
525 fin de variar la acción de ó ayudar á la disolución del agente

modificante, ó de perfeccionar el color del producto, (por ejemplo agentes inorgánicos como el gel de sílice, ó agentes orgánicos sin metales de la clase descrita).

18º- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
530 los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que, cuando los materiales de partida son aceites grasos, se añaden pequeñas cantidades de resinas á la mezcla de reacción para impedir la formación de espuma durante el proceso de la modificación.

19º- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
535 los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que, cuando los materiales de partida son otras sustancias distintas de la resina, el efecto de endurecimiento se efectúa bajo presión inferior á la atmosférica.

20º- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
540 los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que durante ó subsiguientemente á proceso de modificación se añaden glicerol ó fenoles de la serie del benceno á los productos, como plastificantes.

21º- Un procedimiento según lo reivindicado en cualquiera de  
545 los puntos precedentes, caracterizado por el hecho de que se añaden como plastificantes trifenil ó tricresilfosfatos.

Este Certificado de Adición recae sobre mejoras en el objeto de la patente principal Nº 106.421, expedida el 9 de Julio de 1928, por "Un procedimiento para el tratamiento de las sustancias coloides ó isocoloides, naturales ó industriales (artificiales), que contengan compuestos carbonosos sin saturar", como queda descrito en la presente memoria y caracterizado en la anterior Nota.

Madrid 22 de Noviembre de 1929.



*[Handwritten signature]*