



EXEDIENTE Nº. 145.875.

PATENTES.- SS.- 437.

Contestación al suspenso.

ILMO.SR. JEFE DEL REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL.

DON ALBERTO DE EL ZABURU, Profesor Mercantil, Agente de la Propiedad Industrial, con domicilio profesional en Madrid, calle del Parquillo, nº. 26, en nombre y representación de la Sdad. Naamlooze Vennootschap Maatschappij tot Beheer en Exploitatie van Octrooien, establecida en La Haya, Holanda, a V.I. respetuosamente digo:

Que con fecha 16 de Julio de 1938 y por conducto de la Delegación de Industria de Guipúzcoa, solicité una Patente de Invención, por VEINTE años, a favor de mi mandante, por: "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO Y UTILIZACION DE FIBRAS DE CRISTAL Y DE OTRAS SUSTANCIAS QUE CONTENGAN SILICE", a cuyo expediente correspondió el nº. 145.875, y el cual ha quedado en suspenso por doble objeto.

Con el fin de poner el expediente que nos ocupa en condiciones de concesión, tengo el honor de acompañar nuevos ejemplares por triplicado de las hojas nºs. 13 y 14 de la memoria descriptiva a virtud de las cuales ha sido limitado el objeto de la Patente al procedimiento, quedando eliminada de la Nota reivindicatoria la parte correspondiente al producto reivindicado en un principio, debiendo en su consecuencia mantenerse el mismo enunciado de la Patente o sea "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO Y UTILIZACION DE FIBRAS DE CRISTAL Y DE OTRAS SUSTANCIAS QUE CONTENGAN SILICE".

En su virtud, a V.I.

SUPLICO se sirva disponer la incorporación del presente escrito y de sus anejos al expediente de solicitud de Patente de Invención nº. 145.875 y acceder en su día a la concesión de la misma a favor de mi representada, previa la sustitución de las primitivas páginas de la memoria descriptiva por las que se acompañan al presente escrito y a cuyo fin tengo el honor de adjuntar Pesetas doce en papel de pagos al Estado, importe de los derechos correspondientes.

Dios guarde a V.I. muchos años.

Madrid, 27 MAR. 1944

IZ/cg.



PATENTE DE INVENCION  
 para solicitar  
 LA PATENTE DE INVENCION  
 en  
 ESPAÑA  
 por VEINTE años

en nombre de la Sociedad HANNOOER VERREGLASER-FAABRIK-  
 DER VEREINIGTEN UNTERNEHMENS VERBANDLICH, entidad de  
 nacionalidad holandesa, establecida en Zeekant 57, La Ha-  
 ya, Holanda, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO  
 INDUSTRIAL DE FIBRAS DE CRISTAL Y  
 DE FIBRAS DERIVADAS POR DIVERSAS SI-  
 MILES"

=====

La invención se refiere a un procedimiento pa-  
 ra el tratamiento por vía química de fibras de cristal y  
 de fibras derivadas para diversas utilidades y nuevos  
 empleos de tales fibras.

El tratamiento según la invención es de tal in-  
 dade que por él se varía la composición química de las fi-



10 oras de cristal o de sustancias que contienen sílice, por ejemplo para teñir las fibras de cristal o análogos, y para aumentar su resistencia eléctrica así como su resistencia a la intemperie. Por otra parte, han de utilizarse las fibras, según la invención, para variar la composición química de las soluciones acuosas, por ejemplo la composición de aguas para lavanderías blandas.

15 El tratamiento según la invención consiste ante todo en el hecho de que las fibras se tratan con una solución que contiene iones que serán absorbidos por el cristal.

20 Las fibras de cristal tratadas de esta manera pueden ser tratadas, dentro del contenido de la invención, con una solución complementaria, que contiene iones que así mismo serán absorbidos por el cristal, en cuya ocasión sustituyen a los iones primeramente absorbidos ó se unen a ellos para formar enlaces dentro del cristal. Esta clase de iones ó enlaces de iones combinados producen en determinadas condiciones una pigmentación del cristal.

25 Cuando las fibras de cristal, por ejemplo por interacción, son puestas en contacto con soluciones que contienen iones metálicos, tales como por ejemplo soluciones que contienen sales de magnesio, calcio, zinc, cadmio, cobre, plata, plomo, estaño, aluminio, cesio, hierro, etc. entonces absorben una cantidad considerable de iones de la solución. Esta absorción constituye, al parecer, un cambio de iones, es decir un intercambio de los componentes básicos del cristal, tales como el álcali, ó metales de álcali terroso, por los iones metálicos de la solución. Fibras de cristal fabricadas de un cristal de sosa cálcio-



ca, casi libre de óxido de zinc, y con una ley de álcali de un total de 18,7 %, se colocaría por ejemplo una semana en un baño de una solución de cloruro de zinc acuosa al 5%. El análisis hecho al final de este tiempo, demostró, que las fibras tenían una ley total de álcali de 4,11 % y contenían 3,36 % ZnO. Otro tratamiento semejante con una solución de cloruro de estaño al 5% demostró en el análisis el resultado siguiente: 4,07 % de álcali en total y 0,430 SnO<sub>2</sub>. La extensión inusual de esta reacción tiene su origen probablemente en la superficie extraordinariamente grande que posee el cristal en forma de fibras comparada con la superficie relativamente pequeña del cristal en forma maciza.

Estas reacciones se pueden invertir, por lo menos a gran escala, por el hecho de que las fibras de cristal, que en el tratamiento han absorbido iones metálicos a partir de los componentes básicos del cristal, vuelven a su composición primitiva, es decir devuelven nuevamente como general, todos los iones metálicos absorbidos, cuando se tratan las fibras impregnadas con una solución de sales ácidas, por ejemplo con cloruro cálcico.

Por ejemplo, si se hace las fibras de cristal en suspensión durante un tiempo determinado en una solución de sulfato de calcio o de cloruro de calcio, entonces se absorbe una cantidad considerable del calcio por el cristal, mientras que éste absorbe a su vez su contenido de álcali de la solución. Al lavar las fibras tratadas de esta manera e impregnadas después con una solución de cloruro cálcico, entonces se extrae el calcio absorbido del cristal, siendo devuelta la sosa al baño. De esta manera es posi-



ble convertir aguas calientes (duras) que contienen sa-  
les naturales de calcio y magnesio, en aguas blandas, es  
decir que es posible extraer el calcio y el magnesio ce-  
si tratamiento del agua, al conducir ésta de arriba, a tra-  
vés de un recipiente adecuado, lleno de fibras de cristal.  
Para preparar las fibras por inmersión en una solu-  
ción de cloruro cálcico, con un lavado a continuación. Es  
conveniente recibir este circuito a discreción. La eficacia  
de las fibras de cristal, tratándose de la conversión de  
aguas duras en aguas blandas, aumenta cuando se tratan  
las fibras antes con una solución al 5% de cloruro cálcico  
regenerándolas luego con una solución de cloruro sódico. De  
ello se desprende que las fibras de cristal, solas o en com-  
binación con uno de los conocidos medios para purificar las  
aguas de sales de cal y de magnesio, pueden ser utilizadas  
con ventaja para los dispositivos de ablandar las aguas.  
De acuerdo con la invención no sólo pueden tratarse a-  
guas duras naturales, sino también aguas endurecidas arti-  
ficialmente, es decir aguas duras por iones metálicos, es-  
tos se o por ejemplo las soluciones y aguas residuales o-  
riginales por determinados procesos químicos. En el con-  
texto de la invención debe entenderse por la expresión "a-  
guas duras" cualquier solución acuosa y por la expresión "a-  
blandamiento de aguas" la separación iónica de tales solu-  
ciones.

El método comprendido que con el tratamiento de  
las fibras de cristal con soluciones de sales minerales  
determinadas, es posible conseguir una variación en la re-  
sistencia eléctrica superficial y lograr en determinados  
casos un aumento de dicha resistencia.

Por ejemplo se crearon fibras de cristal mediante  
una inmersión durante 24 horas en un baño de una solu-



ción acuosa al 5% de acetato de cobre. Después del trata-  
miento no se había observado ninguna variación visible en  
las fibras, pero ha quedado comprobado, que la resistencia  
eléctrica de una unidad cualquiera de superficie de las  
fibras había aumentado desde unos cinco megohmios a apro-  
ximadamente un millón de megohmios. Un tratamiento a base  
de una solución al 5% de nitrato de plomo conducía a un  
resultado análogo. Otros sales solubles de estos metales,  
como el de cianuros, sulfatos, nitratos, etc. producen un  
efecto análogo. El origen de este fenómeno no se ha podido  
explicar satisfactoriamente. El efecto del tratamiento con  
acetato de cobre, es, al parecer, duradero, por lo cual re-  
sulta que dicho efecto penetra hasta el interior del cuer-  
po de cristal, mientras que otros tratamientos, como el la-  
vado con agua o ácidos para quitar los alcalis superficia-  
les libres, no producen ningún mejoramiento de la resisten-  
cia. Fibras de cristal tratadas de acuerdo con la inven-  
ción con resistencia eléctrica aumentada, se prestan espe-  
cialmente a la fabricación de cajillas etc. para la envoltu-  
ra de hilos y otros conductores eléctricos.

Fibras de cristal tratadas con soluciones de clo-  
ruro de cobre y de plomo poseen una resistencia aumentada  
contra la acción del tiempo, es decir que no son atacadas  
por los agentes atmosféricos como por ejemplo las fibras  
no tratadas de esta forma. Por ejemplo, se impregnaron fi-  
bras de cristal durante 24 horas en agua destilada, en una  
solución al 5% de acetato de cobre o bien en una solución  
al 5% de nitrato de plomo. Después se lavaron cuidadosamen-  
te siendo expuestas durante una semana a la acción de una  
atmósfera a 100% de humedad relativa a 40° C. Después se  
las sometió a un lavado con agua a dos cientos de tempera-



para el licor, procediendo después al "titroje" del extracto con 7,100 de ácido sulfúrico empleando rojo metálico como indicador. El contenido en  $\text{Na}_2\text{O}$  calculado para los tres ensayos era de 0,17% con referencia al tratamiento por agua destilada, 0,07% con referencia al tratamiento con acetato de cobre y el 0,11% con relación al tratamiento con nitrato de plomo. De lo cual se desprende que el álcali se agredido por el tratamiento acelerado para probar la resistencia a la intemperie (acción de humedad grande) es sensiblemente mayor en las fibras no tratadas según la invención que en las fibras tratadas con sales de cobre ó de plomo. El aumento de la resistencia contra la acción de la intemperie es a veces hasta diez veces mayor.

Además ha quedado comprobado que las fibras de cristal que han sido tratadas con una solución de sales de sodio al haber absorbido de la misma el ión metálico, cuando se tratan posteriormente con una solución conteniendo un anión a propósito, - absorben este anión sin pérdida sensible del ión metálico absorbido en primer término, con lo que el anión puede entrar en reacción con el ión metálico en el cristal para la formación de un enlace. Por el empleo de soluciones a secuelas que contienen iones, que se unen al anión forman un enlace de fijación o un enlace de coloración, se pueden obtener fibras de cristal con enlaces de fijación iónicas que en lo principal son resistentes a la acción de la luz y de los productos químicos. A continuación se dan indicado algunos ejemplos de esta clase de tratamientos.

Ejemplo número 1. Se puso en invención en un baño compuesto de una solución al 5% de acetato de plomo, durante 14



166

horas a 55°C. un hilo hecho de fibras de cristal. Después en le hervó a la temperatura del local y se le trató a continuación con una solución al 1% de dicromato sódico. Por la formación de cromato de plomo dentro de las fibras se tiñó el hilo de amarillo.

167

Ejemplo II. Se trató hilo durante 40 horas a 55°C. en una solución al 1% de acetato de plomo en agua, y después inmerso en una solución floja de sulfito de "ammonium".

Por la formación de sulfito de plomo dentro de las fibras de cristal se tiñó el hilo de color naranja (pardo oscuro).

170

Ejemplo III. Hilo tratado durante 40 horas a 55°C. con una solución de cloruro de plomo y luego inmerso en una solución floja de ácido crómico. Se tiñó de amarillo por la formación de cromato de plomo en la fibra de cristal.

172

Ejemplo IV. Hilo tratado media hora aproximadamente a 65°C. en una solución al 0,5% de ferrosulfato y luego 3 minutos en una solución floja caliente de carbonato de sosa. Se obtuvo una coloración ligeramente de color naranja, probablemente por la formación de un sulfato básico de hierro.

180

Ejemplo V. Hilo tratado durante media hora a 65°C. con una solución al 0,5% de ferrosulfato y luego en una solución caliente al 1%, de cianuro férrico de potasio, acidulada con ácido tartárico. Se formó en las fibras azul de Prusia, obteniéndose un color azul oscuro.

183

Por la analogía se pueden producir otras coloraciones en las fibras por la formación de pigmentos de color. También es posible conseguir con una sustancia colorada de colorado, diversos grados de saturación o de intensidad de color, al variar para ello la duración del tratamiento o la concentración de las soluciones que producen el tinte.



110 ante. Para la obtención de las coloraciones coloreado de acuerdo con los ejemplos arriba indicados, se pueden emplear prácticamente todas las sales solubles, cuyas soluciones producen los iones necesarios para la formación del colorante en cuestión.

115 Se puede conseguir pigmentaciones amarillas con un primer tratamiento con una solución de sal de cromo con un tratamiento a continuación con hidrógeno de sulfuro o de "ammonium" sulfúrico. Varios matices en parte se consiguen mediante el tratamiento con una solución de sal de plata y un tratamiento a continuación con una solución de sulfito. Otras muchas combinaciones para la producción de pigmentos de color en las fibras de cristal resultan de por sí para el químico experto en esta clase de reacciones.

120 Algunos metales, tales como el manganeso y la plata, producen directamente una coloración en las fibras de cristal al ser absorbidas por éstas, sin que resulte necesario hacerlas absorber a continuación un anión o sometidas a otro tratamiento.

125 Ejemplo VI. Fila sometido durante 24 horas a un tratamiento con una solución caliente al 2% de sulfato manganeso, se coloreó ligeramente en color anino.

130 Ejemplo VII. Fila sometido durante una hora a la temperatura del ecal a un tratamiento con una solución al 2% de permanganato potásico, se coloreó ligeramente en color del anino.

También se ha comprobado que muchos colores orgánicos especialmente colores de carácter básico, son absorbidos por las fibras de cristal, cuando éstas son tra-



tradas con relaciones de equívocos colores. Se ha supuesto, que en este caso también se produce un cambio de bases, a consecuencia del cual puede penetrar el color en los huecos de las fibras. Ejemplo de esta clase de reacciones son los siguientes:

Ejemplo VIII. Hilo de fibra de cristal inmerso durante una hora aproximadamente en una solución acuosa al 0,25% de fosfina (Phosphine 17A) se colorea de color naranja brillante.

Ejemplo IX. Hilo de fibra de cristal inmerso durante una hora aproximadamente en un baño caliente de una solución acuosa al 0,25% de azul metílico (National Methylene Blue 27") se colorea de azul.

Ejemplo X. Hilo inmerso durante una hora aproximadamente en una solución acuosa caliente al 0,25% de "National Brilliant Green B Crystals" se colorea ligeramente verde.

Ejemplo XI. Hilo inmerso durante una hora aproximadamente en una solución acuosa caliente al 0,25% de "National Crystals Violet 6 B" se colorea en color violeta.

En algunos casos se ha comprobado ser ventajoso llevar dentro de las fibras principalmente un ion metálico para la absorción, antes de tratarlas con los colores orgánicos. En estos casos, al parecer, tienen los iones un efecto de mordiente. Metales a propósito son por ejemplo, el zinc y el magnesio. Los ejemplos indicados e continuación aclaran el empleo de colores orgánicos en fibras de cristal que por cambio de bases han absorbido un ion metálico.

Ejemplo XII. Hilo tratado durante 15 horas a 55° C. en una solución al 0,5% de nitrato de zinc y luego soñado en



130) inmersión uno o 10 minutos en una solución acuosa caliente al 0,15% de azul de alcali (Alkali blue). En las fibras de cristal se consiguió una coloración azul.

135) Ejemplo XIII. Hilo tratado durante 48 horas con una solución caliente al 2,5% de nitrato de magnesio y luego 10 minutos en inmersión en una solución caliente al 0,15% de azul de alcali (Alkali Blue G B). Resultó una coloración en azul.

136) Ejemplo XIV. Hilo tratado durante 4 horas con una solución caliente al 2,5% de nitrato de magnesio y luego 10 minutos en una solución acuosa al 0,15% de "LUMOL BASE COALESCIBLE" Resultó una coloración rosa.

138) Ejemplo XV. Hilo tratado durante 48 horas con una solución caliente al 2,5% de nitrato de magnesio y luego 10 minutos inmersido en una solución acuosa al 0,35% de IC-DIOSIN. La coloración era rosa.

140) Aún cuando la mayor parte de los colores orgánicos no resisten la acción de los rayos actínicos son sin embargo, muy a propósito para fibras de cristal, que no están expuestas a esta clase de rayos. Tienen además estos colores la ventaja de poder producir con ellos tonalidades y coloraciones al cristal, lo que no puede conseguirse al emplear colorantes inorgánicos.

145) Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 16 de Julio de 1937, bajo el No. 154.101, se apoya a los beneficios del Arte. 51 del Estatuto vigente sobre Propiedad Industrial.

=====

=====



=====

===== N O T A =====

=====

230

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, son los siguientes:

235

12) - Un procedimiento para el tratamiento de fibras de cristal y otras sustancias que contengan sílice, caracterizado por el hecho de que las fibras- por ejemplo por inmersión- quedan puestas en contacto con una solución que contiene iones que serán absorbidos por el cristal.

240

21) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 12, caracterizado por el hecho de que los iones que son absorbidos por el cristal, siendo cambiados por otras sustancias básicas del mismo.

245

32) - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 12 y 21, caracterizado por el hecho de que los iones del cristal quedan absorbidos por el cristal a cambio de alcali.

250

42) - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 12 a 32, o en uno de los mismos, caracterizado por el hecho de que las fibras, después de su primer tratamiento, son puestas en contacto con una segunda solución que contiene iones que han de reemplazar los que han sido absorbidos primeramente por el cristal.

255

52) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 12 a 32, o en uno de los mismos, caracterizado por el hecho de que las fibras, después del primer tratamiento, son puestas en contacto con una solución que con-



tiene otras iones que asimismo quedan absorbidos por el cristal.

710

88) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 58, caracterizado por el hecho de que las soluciones que contienen iones son de tal índole, que los iones absorbidos sucesivamente por el cristal se unen y forman enlaces o compuestos en el cristal.

715

89) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 59, caracterizado por el hecho de que se emplea una solución que contiene iones, cuyos iones después de ser absorbidos por el cristal provocan una coloración en el mismo.

720

90) - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 59 y 60, caracterizado por el hecho de que las soluciones empleadas sucesivamente son de tal índole que los enlaces o compuestos formados por sus iones en el cristal provocan una coloración del cristal.

725

91) - Un procedimiento para el tratamiento de fibras de cristal, caracterizado por el hecho de que serán puestas en contacto con una solución que contiene un pigmento orgánico de carácter básico.

730

100) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 68, caracterizado por el hecho de que las fibras, antes de su tratamiento en la solución que contiene un pigmento orgánico, serán tratadas por una solución que contiene un ion metálico que será absorbido por el cristal.

735

110) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 100, caracterizado por el hecho de que la solución que contiene iones, sea una solución que contiene



cloruro de zinc.

340 12°) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 10°, caracterizado por el hecho de que la solución que contiene iones sea una solución que contiene cloruro de magnesio.

345 13°) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1°, caracterizado por el hecho de que la solución que contiene iones es una solución de acetato de cobre.

14°) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1°, caracterizado por el hecho de que la solución que contiene iones es una solución de nitrato de plomo.

350 15°) - Un procedimiento para convertir soluciones acuosas en soluciones sin iones metálicos, caracterizado por el hecho de que se pone el agua en contacto con fibras de cristal por las cuales se absorben los iones metálicos de las sales naturales del agua.

355 16°) - Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 15°, caracterizado por el hecho de que las fibras, después de haber absorbido los iones metálicos serán lavadas con una solución que contiene iones, que sustituyan a los iones absorbidos originalmente por el cristal.

360 17°) - Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 15° y 16°, caracterizado por el hecho de que se emplea para el lavado de las fibras una solución de cloruro sódico.

365 18°) - Un procedimiento para el tratamiento y



utilización de fibras de cristal y de otras sustancias que contengan sílice.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

273

Esta Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 27 MAR 1944

P. A.