



230903

230903

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE UNA PATENTE DE INVENCION POR VEINTE AÑOS EN ESPAÑA A FAVOR  
DE UNION CHIMIQUE BELGE S.A., DE NACIONALIDAD BELGA, RESIDENTE  
EN BELGICA (BRUSELAS)

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE HIDROFUGACION DE MATERIAS FIBROSAS".



Una de las principales aplicaciones de los productos orgánicos del silicio es la hidrofugación de superficies. Son ya numerosas las publicaciones existentes relativas al tratamiento superficial por medio de polímeros organo-silícicos disueltos en disolventes orgánicos. El inconveniente de estos últimos es su olor y su inflamabilidad lo cual puede ser origen de indisposiciones del personal y provocar incendios. También se ha intentado oportunamente desistir del empleo de los mencionados disolventes orgánicos y, por ello, se ha recomendado la hidrofugación por medio de soluciones acuosas de siliconatos o de emulsiones de siliconas.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de hidrofugación de materias porosas o fibrosas por medio de una emulsión acuosa conteniendo una resina organo-silícica y un compuesto de titanio y glicerina.

Este invento es recomendable para el tratamiento de todos los materiales porosos y fibrosos: textiles, cueros, papeles, mamposterías, maderas, hormigones etc., etc. Es evidente que el método de aplicación varía según cada caso. En términos generales, la presencia de un compuesto de titanio reduce la temperatura de polimerización final de los polisiloxanos. Cuando se trata de productos textiles es prácticamente indispensable una cierta calefacción. Hay que hacer observar sin embargo que nunca se debe exceder de una temperatura de 160° C. No existe, pues, riesgo alguno de deteriorar los productos tratados por un calentamiento demasiado largo o una temperatura muy elevada.

A modo de resinas organo-silícicas se emplean de preferencia las metilsiliconas y metilfenilsiliconas que tienen una relación R : Si comprendida entre 1, 2 y 1,9. Asimismo se han logrado buenos resultados con las resinas siliconas amfílicas, cuya relación (C<sub>5</sub> H<sub>11</sub>) : Si oscila en-



tre 1,1 y 1,8. El método de preparación de estas resinas órgano-silícicas es indiferente y, en esencia, se las debe disolver en disolventes aromáticos.

- 5.- El compuesto de titanio y glicerina se prepara de la siguiente manera: se calienta hasta unos 1150C una mezcla de un mol de tetracloruro de titanio y de 1,5 a 6 moles de glicerina. El producto intermedio así obtenido es soluble en el agua, pero su reacción es evidentemente ácida y podría entonces deteriorar la materia a hidrofugar.
- 10.- Por lo tanto, es necesario agregar una substancia orgánica de reacción alcalina como por ejemplo, una amina o un aminoalcohol. El producto intermedio mezclado con 1 a 6 moles de composición con reacción alcalina es calentado cuidadosamente y agitado por vía mecánica hasta la formación de un líquido que no da ningún precipitado por dilución en agua. En general se requiere una temperatura de 1700 C para obtener este resultado. Como compuestos de reacción alcalina se pueden citar la dietilentriamina, la monoisobutilamina, la ciclohexilamina, la morfolina, las dietanolaminas y trietanolaminas, las diisopropanolaminas y triisopropanolaminas.
- 15.-
- 20.-

Además de las resinas de silicona citadas anteriormente, la emulsión puede contener aceites de siliconas, es decir, líquidos en los que la relación R : Si es sensiblemente igual a 2,0 (R=alcohilo inferior).

25.-

Para obtener emulsiones estables es necesario agregar agentes emulsionantes. En la elección de estos productos adicionales hay que eliminar los emulsionantes que tengan un efecto humectante muy pronunciado, ya que la hidrofugación podría verse disminuida u obstaculizada por completo. Entre los emulsionantes que han dado los mejores resultados, pueden citarse los siguientes:

30.-

- Tiranato doble de trietanolamina y de ácido esteárico



- Aceite de "tall" condensado con diez moles de óxido de etileno.

- Alcohilfenileter polietilenglicol (alcohilo con 8 a 15 átomos de carbono)

- 5.- - Oleato de trietanolamina  
- Acetato de octadecilamina.

Estos emulsionantes pueden estar eventualmente mezclados entre sí. Además de los emulsionantes, a veces también se pueden añadir estabilizadores para conservar la emulsión durante un largo periodo.

10.-

En los ejemplos siguientes se describe la técnica de la preparación de las mencionadas emulsiones. Huelga decir que se puede cambiar el orden de introducción de los productos. Hay que procurar que en la emulsión final

15.-

aplicada sobre los productos a hidrogenar, el contenido de resina de silicona quede comprendido en 0,5 y 6 % (en peso); el contenido de titanio puede variar dentro de unos límites más amplios, es decir, desde 0,01 a 0,5%.

20.-

Para confereir a los productos tratados las propiedades particulares se emplean emulsiones conteniendo, además de los productos antes mencionados, substancias

25.-

adecuadas, como por ejemplo: parafina líquida, alcoholes o ácidos grasos para mejorar el tacto, resinas de urea-formol, resinas de melasina y otras resinas sintéticas para conferir a los tejidos la propiedad inarrugable y productos antiestáticos para disminuir su tendencia a rasgarse.

30.-

Los ejemplos citados a continuación dan algunas fórmulas para la preparación y aplicación de las emulsiones según el invento. Se ha considerado oportuno aplicar siempre la misma técnica para los ensayos.

Estos se han llevado a cabo en un tejido de algodón previamente desaprestado, aclarado y secado. Se mo-



5.- ja una muestra en la emulsión y se la remueve cuidadosamente durante veinte minutos. Después de orarla, se seca la muestra primero a temperatura ambiente, luego, a 110°C. durante 30 minutos y, a 160°C, durante 10 minutos: Finalmente se la alisa con plancha caliente.

10.- La muestra es sometida a un ensayo de hidrofugación con el aparato de SCHMERBER descrito en la revista "Teintex" 10, (1948), pag. 136-40. Los resultados se expresan siempre en milímetros de agua. Al objeto de comprobar la estabilidad de la hidrofugación a la acción de las lejías alcalinas, se lava durante 10 minutos una muestra tratada en la forma que queda expuesta. Para ello se utiliza una solución caliente (90-95°C) conteniendo 5 grs. de jabón de Marsella y 2 grs. de carbonato de sodio por litro. Después de cada lavado se hacen varias enjuagaduras con agua dulce, la primera a 60°C aproximadamente y, las demás, a temperatura ambiente. El segundo se somete la muestra al ensayo por medio del aparato de SCHMERBER.

15.- A veces se efectúa un segundo lavado, un tercero e, incluso, un cuarto en las mismas condiciones, a continuación de los cuales se lleva a cabo una determinación de la hidrofugación del tejido.

EJEMPLO 1.

- 25.- a) Se prepara una emulsión A compuesta de :
- Barniz de metilfenilsilicona (R : Si = 1,6),
  - a base de un 50% de disolvente aromático y un 50 % de silicóna
- |                   |         |
|-------------------|---------|
|                   | 25 p.   |
| - Tricloroetileno | 7 p.    |
| - Trietanolamina  | 1 p.    |
| - Acido oleico    | 0,25 p. |
| - Agua            | 74 p.   |

30.- b) Se calientan a 115°C 190 grs. de tetracloruro de titanio y 224 grs de glicerina hasta formar un líquido soluble en agua conteniendo un 14 % de titanio. Se toman 343 grs. de es-



te líquido y se le agregan 447 grs. de trietanolamina; todo ello se calienta con precaución hasta 170°C removiéndolo al mismo tiempo. De ello se obtiene un líquido homogéneo que no forma ningún precipitado por dilución en agua. Por último se diluye este líquido conteniendo 6,1% de titanio con la cantidad suficiente de agua para obtener una solución B que contiene 7,7 grs. de titanio por litro.

5.-

c) La emulsión de hidrofugación contiene:

10.-

Emulsión A	17 p.
Solución B	13 p.
Agua	70 p.

d) Los ensayos realizados con el aparato de SCHMERBER han dado los siguientes resultados:

15.-

Después del tratamiento	307 mm. agua
Después del 1er lavado	290 mm. agua
Después del 2º lavado	150 mm. agua
Después del 3º lavado	220 mm. agua
Después del 4º lavado	70 mm. agua

EJEMPLO 2.

20.-

a) y b) como en el ejemplo 1.

c) Se prepara una emulsión C compuesta de :

25.-

- parafina líquida	7p p.
- Eterpolioxietilizado de alcohol graso	0,2 p.
- agua	63 p.

d) La emulsión de hidrofugación contiene :

30.-

Emulsión A	17 p.
Solución B	13 p.
Emulsión C	20 p.
Agua	50 p.

e) Los ensayos realizados con el aparato de SCHMERBER han dado por resultado:



Después del tratamiento	130 mm. agua
Después del 1º lavado	240 mm. agua
Después del 2º lavado	185 mm. agua
Después del 3º lavado	197 mm. agua

5.-

EJEMPLO 3.

a) Se prepara una emulsión A a base de :

- Barniz de metilfenilsilicona (R : Si = 1,6) a base de un 50 % de disolventes aromáticos y un 50% de silico-  
na 25 p.

10.-

- Tricloretileno 7 p.
- Alcohilfenileter polietilenglicol 0,5 p.
- Agua 75 p.

b) Solución B igual que en el ejemplo 1.

c) La emulsión de hidrofugación está compuesta de:

15.-

Emulsión A	17 p.
Solución B	13 p.
Agua	70 p.

d) Los ensayos llevados a cabo con el aparato de SCHMERBER han dado por resultado:

20.-

Después del tratamiento	156 mm. agua
Después del 1º lavado.	242 mm. agua
Después del 2º lavado	178 mm. agua
Después del 3º lavado	40 mm. agua

EJEMPLO 4.

25.-

a) Preparar una emulsión A conteniendo :

- Resina de amilsilicona (R : Si = 1,6) 12,5 p.
- Acetato de estearilamina 0,5 p.
- Agua 94 p.

b) Solución B como en el ejemplo 1.

30.-

c) La emusión de hidrofugación contiene:

Emulsión A	17 p.
Solución B	13p.
Agua	70 p.



d) Los ensayos con el aparato de SCHMERBER han dado los siguientes resultados:

	Después del tratamiento	182 mm. agua.
	Después del 1º lavado	180 mm. agua.
5.-	Después del 2º lavado	136 mm. agua.
	Después del 3º lavado	117 mm. agua.

EJEMPLO 5.

- a) Se prepara una emulsión A compuesta de :
- Barniz de metilsilicona (R : Si = 1,3) a bse de un 50% de disolventes aromáticos y un 50 % de silicona 12 p.
  - Aceite de metilsilicona (R : Si = 1,9) de una viscosidad de 250 cP a 20°C 6 p.
  - Trietanolamina 1 p.
  - Acido oleico 0,25 p.
  - Agua 81 p.

b) Solución B igual que en el ejemplo 1.

c) La emulsión de hidrofugación contiene:

	Emulsión A	17 p.
	Solución B	13 p.
20.-	Agua	70 p.

d) Los ensayos con el aparato SCHMERBER han dado los siguientes resultados:

	Después del tratamiento	185 mm. agua
	Después del 1º lavado	220 mm. agua

25.- EJEMPLO 6.

- a) Preparar una emulsión A compuesta de :
- Barniz de metilfenilsilicona (R : = 1,6) a base de un 50 % de disolventes aromáticos y un 50 % de silicona 25 p.
  - Tricloretileno 7 p.
  - Titanato doble de trietanolamina y de ácido oleico 1,25 p.
  - Alcohilfenileter polietilenglicol 0.25 p.



- Carboximetilcelulosa 0,1 p.
- agua. 74 p.

b) Solución B igual que en el ejemplo 1.

c) Emulsión C igual que en el ejemplo 2.

5.-

d) La emulsión de hidrofugación contiene:

- Emulsión A 17 p.
- Solución B 13 p.
- Emulsión C 20 p.
- Agua 50 p.

10.-

e) Los ensayos con el aparato SCHMERBER han dado:

- Después del tratamiento 152 mm. agua
- Después del 1º lavado 124 mm. agua
- Después del 2º lavado 35 mm. agua

EJEMPLO 7.

15.-

a) Emulsión A lo mismo que en el ejemplo 1.

b) Se calientan a 115°C 190 grs. de tetracloruro de titanio y 187 grs, de glicerina. El líquido obtenido es soluble en agua. De él se toman 270 grs. (o sea 48 grs. Ti) y 400 grs. de diisopropanolamina; todo ellos se calienta con precaución hasta 170°C sin dejar de remover y, de ello, resulta entonces un líquido homogéneo con un contenido de 7,15% Ti. Se le agrega luego el agua necesaria para preparar una solución clara que contenga 7,7 grs. de titanio por litro (solución B).

20.-

25.-

c) La solución de hidrofugación contiene:

- Emulsión A 17 p.
- Solución B 13 p.
- Agua 70 p.

30.-

d) Los ensayos con el aparato de SCHMERBER han dado el siguiente resultado:

- Después del tratamiento 190 mm. agua
- Después del 1º lavado 198 mm. agua
- Después del 2º lavado 20 mm. agua.



230903<sup>13</sup>

EJEMPLO 8.

- a) Emulsión A lo mismo que en el ejemplo 1
- b) A 115°C se calientan 190 grs. de tetracloruro de titanio y 224 grs. de glicerina, obteniendo un líquido soluble en agua. A 343 grs. de este líquido se le agregan 300 grs. de ciclohexilamina y todo se calienta con precaución, sin dejar de agitar, hasta 170°C, de lo que resulta entonces un líquido homogéneo con un contenido de 7,5% Ti. A éste se le agrega el agua necesaria para preparar una solución clara conteniendo 7,7 grs. de titanio por litro (Solución B).

c) La solución de hidrofugación está compuesta de:

Emulsión A	17 p.
Solución B	13 p.
Agua	70 p.

d) Los ensayos con el aparato de SCHMERBER han dado los resultados siguientes:

Después del tratamiento	231 mm. agua
Después del 1º lavado	251 mm. agua
Después del 2º lavado	115 mm. agua
Después del 3º lavado	50 mm. agua
Después del 4º lavado	30 mm. agua

EJEMPLO 9.

- a) Emulsión A igual que en el ejemplo 1.
- b) Solución B lo mismo que en el ejemplo 8, pero substituyendo los 300 grs. de ciclohexilamina por 310 grs de dietilentriamina.
- c) La solución de hidrofugación está preparada como en el ejemplo 8.
- d) Los ensayos realizados con el aparato de SCHMERBER han dado los siguientes resultados:



Después del tratamiento	187 mm agua
Después del 1º lavado	214 mm. agua
Después del 2º lavado	198 mm. agua
Después del 3º lavado	61 mm. agua

5.-

EJEMPLO 10.

a) Emulsión A como en el ejemplo 3.

b) Solución B como en el ejemplo 8, pero sustituyendo los 300 grs. de ciclohexilamina por 260 grs. de morfolina.

10.-

c) La solución de hidrofugación está preparada como en el ejemplo 8.

d) Los ensayos con el aparato de SCHMERBER han dado los siguientes resultados:

Después del tratamiento	105 mm. agua
Después del 1º lavado	130 mm. agua
Después del 2º lavado	40 mm. agua

15.-

N O T A

En resumen la presente solicitud recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

20.-

1ª.- Procedimiento de hidrofugación de materias porosas, caracterizado por el empleo de una emulsión acuosa conteniendo una resina organosilícica y un compuesto de titanio y de glicerina.

25.-

2ª.- Procedimiento de hidrofugación, según la reivindicación primera caracterizado porque la emulsión contiene un metil-, una amil- o una metil-fenilsilicona.

3ª.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicaciones 1ª y 2ª., caracterizado porque la emulsión contiene de 0,5 a 6% de resina organosilícica.

30.-

4ª.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicaciones 1ª a 3ª., caracterizado porque para preparar el compuesto de titanio y de glicerina, se calienta una mezcla de un mol de tetracloruro de titanio y de 1,5 a 6 moles

230903<sup>13</sup>S



de glicerina y, porque después de la adición de 1 a 6 moles de una substancia orgánica de reacción alcalina, se calienta esta nueva mezcla hasta la formación de un compuesto soluble en agua.

5a.-

5a.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicación 4a., caracterizado porque la substancia orgánica de reacción alcalina es una amina o un aminoalcohol.

10.-

6a.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicaciones 1a a 5a., caracterizado porque la emulsión continua de 0,01 a 0,5% de titanio.

7a.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicaciones 1a a 6a., caracterizado porque se le agrega un aceite de silicosa.

15.-

8a.- Procedimiento de hidrofugación, según las reivindicaciones 1a a 7a., caracterizado porque se le agrega una mezcla de substancias adecuadas para conferir a los productos tratados otras características peculiares.

9a.- PROCEDIMIENTO DE HIDROFUGACION DE MATERIAS POROSAS.

2 .-

Según se describe en la presente memoria que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a 13 SEP. 1956

Francisco Javier Plaza  
P. P.