

AÑO

Expediente núm.



246893

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE **INTRODUCCION.**

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE INTRODUCCION** por **DIEZ** años, en España

a favor de

D. JOAQUIN LE MONNIER DE CARALT y D. ISIDRO GRI-, de nacionalidad **FOLL SOLE**

ambos, española domiciliado en **Barcelona**

calle de Escuelas Pias, 120 y Calabria 234 respectivamente. num.

por:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA SUSTANCIA HIDROFUGANTE.

Nº 11577

Agente Sr. Ourell

246.893

248303



P A T E N T E D E I N T R O D U C C I O N

por DIEZ años

cuyo privilegio se solicita para todo el territorio nacional y sus colonias a favor de:

D. JOAQUIN LE MONNIER DE CARALT y

D. ISIDRO GRIFOLL SOLE

ambos de nacionalidad española, domiciliados en Barcelona, Escuelas Pías, 120 y Calabria 234 respectivamente, relativa a :

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA SUBSTANCIA HIDROFUGANTE".

MEMORIA DESCRIPTIVA



La presente Patente se refiere tal como indica su enunciado a un procedimiento de preparación de una sustancia hidrofugante que puede ser empleada ventajosamente sobre gran número de materiales celulósicos tales como madera, papel, algodón, rayón, celofana, cáñamo, etc., sobre materiales poliamídicos como son la seda, lana, nylon, etc., fibras sintéticas, cueros, y también sobre arcillas, caolín, sílice vidrio, poliester, cerámica, etc. - - - - -

Sabido es que la técnica moderna ha seguido un camino casi rectilíneo en la obtención de sustancias químicas destinadas a la impermeabilización o hidrofugación, apoyándose en conocimientos antiguos que se valían de emulsiones de parafina, ceras, grasas, etc., y en general de todas aquellas sustancias formadas por cadenas hidrocarbonadas de diez átomos de carbono. - - - -

Ahora bien, todos aquellos procedimientos de hidrofugación que se han llevado a cabo mediante sustancias como las que se han indicado en el párrafo anterior, no son más que simples yuxtaposiciones de dichas parafinas, grasas, etc., en emulsión sobre tejidos, papel, etc., siendo fácilmente separables por métodos físicos tales como lavado, disolución, etc. Con tales sustancias hidrocarbonadas se acompaña con frecuencia la precipitación simultánea de hidróxidos de aluminio o circonio con el fin de reducir el poro del papel o tejido y de comunicarlo un apresto que aumentaba su consistencia, persistiendo no obstante la facilidad de separación por me-



246883

30. dios físicos. - - - - -

Con el transcurso del tiempo se ha ido mejorando la adherencia por parte de ciertos nuevos hidrófugos con respecto al papel, tejidos de algodón, etc., mediante el empleo de resinas sintéticas a base de emul-

35. siones de urea-formol, metil-amina-formol, etc., quedando no obstante confirmada su escasa repelencia por el agua.

Sustancias tales como los derivados de la dodecil-urea-formol presentan una intensa repelencia por el agua, al propio tiempo que presentan una bucha adherencia a

40. los tejidos de algodón, al papel, etc., aunque tales sustancias han de aplicarse a los materiales que van a impregnar disueltos en piridina, tan molesta y cara. - - -

De acuerdo con lo expuesto sería deseable obtener un producto hidrofugante que presentase una notable repelencia al agua adhiriéndose firmemente sobre los materiales a los que se aplique sin ser molesto de olor y que su uso no resultase antieconómico. - - - - -

45.

Con objeto de conseguir los objetivos apuntados en el párrafo anterior es por lo que se ha ideado en el extranjero el procedimiento de preparación de una sustancia hidrofugante a que se contrae la presente Patente de Introducción, el cual se caracteriza por la obtención de una sal doble de cromo o de otro metal polivalente, de radical inorgánico monovalente y radical ácido hidro-

50.

carbonado, con un número de átomos de carbono superior a diez, en la que estos últimos se unen por coordinación

55.



246893

60. alrededor de aquel átomo que forma un catión complejo, llevándose a cabo la obtención por reacción de una sal de cromo trivalente, o de otro metal polivalente, con ácidos grasos orgánicos de mas de diez átomos de carbono por via anhidra fundiendo los reactivos y/o disolviéndolos en solventes anhidros, y produciéndose en una etapa posterior a la polimerización de dicho catión complejo en presencia de la materia a hidrofugar. - - - - -

65. Otra característica del mismo procedimiento consiste en que pueden sustituirse los ácidos orgánicos por sus alcoholes correspondientes. - - - - -

70. Asimismo resulta característico el hecho de que en una etapa posterior, una vez obtenida dicha sal doble, al emplearla en la hidrofugación, se polimeriza convirtiéndose en un compuesto insoluble al agua y a los disolventes orgánicos mediante el empleo de agua y calor. - - - - -

75. También es característico el hecho de que dicha polimerización se realiza con la formación de óxidos complejos de cromo que se combinan con los grupos funcionales -OH, -NH₂, -SiO₂, -SO₃H, etc., del producto a hidrofugar. - - - - -

80. Como variantes operativas del procedimiento de hidrofugación mediante dicho catión complejo con el concurso de agua y calor, pueden citarse dos, a modo de ejemplos no limitativos, y que se diferencian por el hecho de producirse la polimerización de dicho catión mediante el calor, una vez disuelto en agua, antes o

246893



después de la aplicación de dicha solución acuosa sobre el producto a hidrofugar. - - - - -

85. Se hace notar que el procedimiento que se describe en la presente patente no se limita a la obtención de un complejo que tenga que ser forzosamente de cromo, sino que podrían utilizarse otros átomos, tales como los de cobalto, níquel, etc., siendo lo esencial la obtención de la sal doble citada, aunque en la práctica se ha observado que se obtienen perfectos resultados cuando se emplea como sal compleja la de cromo, con ácidos grasos formando los compuestos que podrían llamarse estearcocloruro de cromo, laurocloruro de cromo, etc., según se hubiesen usado los ácidos esteárico, láurico, palmítico, etc. - - - - -

90. Con dicho procedimiento se consigue la obtención de una sustancia hidrófuga tan adherente al material hidrofugado, que lejos de ser una mera yuxtaposición o adherencia física, resulta ser una verdadera combinación química del hidrófugo con la celulosa del papel, algodón, aminoácidos de la lana, cueros, etc., presentando los grupos hidrófugos propiamente dichos mirando hacia fuera, mientras el resto molecular sirve para anclar sobre el material hidrofugado por combinación valiéndose de valencias principales o por covalencia. - - - - -

100. En efecto, desde el punto de vista electrónico es sabido que el constituirse una cadena larga de átomos de carbono existe un desplazamiento de pares electrónicos de covalencia que desarrollan campos dipolos fuer-

105.



246893

tes y cuyo momento es tanto más intenso cuanto más larga es la cadena hidrocarbonada, siendo el polo negativo, el del extremo metálico de la misma. - - - - -

- 115. Por otra parte el agua también es una molécula polar con un momento de gran valor y cuyo polo negativo radica en el oxígeno, alejando los hidrógenos positivos de su órbita. Esta circunstancia determina la asociación de muchas moléculas entre sí, cerrándose en una esfera
- 120. cuya parte pesada y negativa es la exterior y la que determina el que sea repelida por los radicales antes mencionados de larga cadena. - - - - -

- Dada la facilidad que tienen ciertos átomos, como el de cobalto, níquel, cromo, platino, etc., de coordinar radicales diversos tanto orgánicos como inorgánicos mediante valencia principal así como por covalencia, y teniendo el cromo trivalente el valor seis, se ha conseguido un procedimiento de coordinar ácidos de cadena larga como el palmítico, láurico, estearico, etc., alrededor del
- 125. átomo de cromo trivalente juntamente con otros átomos monovalentes, como los de cloro, bromo, iodo, etc., consiguiéndose así cuerpos solubles en el agua ya que las cadenas hidrocarbonadas quedan enmascaradas dentro del
- 130. catión complejo. - - - - -

- 135. La aparente sal doble de radical monovalente inorgánico y de ácido de larga cadena de catión complejo puede formar hidrólisis fáciles del $Cl_2 CrO_2$ mediante reductores, que se añaden poco a poco. Háganse reaccionar paulatinamente los ácidos o alcoho-



246893

140. les palmítico, láurico, estearico, etc., con dichas sales estando todo ello disuelto en un disolvente orgánico. - - - - -

Seguidamente se eliminan los disolventes, se purifica con alcohol metílico a fin de eliminar las

145. partes resinosas no solubles, disolviendo finalmente el producto obtenido en alcohol isopropílico, etílico, etc. - - - - -

Dada la constitución del catión y debido al carácter básico del complejo de la sal doble de cromo,

150. así obtenido, se comprende que es polimerizable por la acción del calor y con el concurso del agua de disolución, formándose entonces cuerpos insolubles en agua y en disolventes orgánicos combinados con el material tratado. - - - - -

155. En efecto, el papel, los tejidos de seda, lana, algodón, nylon, etc., la madera, el vidrio, los cueros, materiales cerámicos, etc., pueden hidrofugarse con soluciones acuosas, preferentemente con concentraciones comprendidas entre el 1 y el 20 por 100, a partir de

160. las soluciones madres alcohólicas, aconsejables al 30 %, de la sal doble, siendo esencial, que una vez humedecida la materia a hidrofugar, se expulse el agua manteniendo dicho material por encima de los 95° C., durante el tiempo de uno a seis minutos, a fin de que poli-

165. merice bien. - - - - -

Como variante operativa ya citada, puede llevarse a cabo la reacción, calentando durante el tiempo y a

24689



anhidros, con o sin disolventes orgánicos, tratando en el primer caso a reflujo hasta completar la reacción.

200. Se puede obtener "in situ" en el reactor de contacto la sal de cromo trivalente a partir entonces siendo esencial la expulsión del agua, por simple evaporación o por cualquier otro medio. - - - - -

EJEMPLO N° 2

205. Puesto que el CrO_2Cl y la sal de cromo $Cl_3Cr \cdot 6H_2O$ son solubles en ácido acético, y dándose la circunstancia de que al calentar esta última solución, por desprendimiento de ClH , se convierte en sal básica, para la obtención del hidrofugante se puede proceder de la siguiente manera: - - - - -

210. Se toman 146 partes de $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ s disueltas en acético y 156 partes de ácido esteárico también disueltos en acético. - - - - -

215. Se mezclan y agitan a reflujo y se añade anhídrico acético. Después de unas horas se evapora el exceso de ácido y de anhídrido acético. El producto obtenido se disuelve en etanol ú otro alcohol. - - - - -

EJEMPLO N° 3

220. En un reactor adecuado se colocan 85 partes de alcohol esteárico disueltas en tetracloruro de carbono al 10 %, y se le añade poco a poco 96 partes de cloruro de cromilo disuelto en tetracloruro de carbono sobre la solución primera calentada a reflujo. Se destila el te-



6893

tetracloruro de carbono y se disuelve el residuo en caliente con alcohol. - - - - -

EJEMPLO N° 4

- 225. Se mezclan 15 partes de cloruro de cromo con 100 partes de alcohol y 2,36 de hidróxido sódico disuelto en 8 partes de alcohol metílico. Se hierve a reflujo, lo que equivale a convertirlo en un cloruro básico. Se le añade a continuación 0,3 partes de ácido de esteárico disueltas en alcohol y se continúa tratando a reflujo hasta obtener el complejo. - - - - -

EJEMPLO N° 5

- 235. Se funden 43 partes de cloruro de cromo y se le añaden 23 partes de ácido esteárico a una temperatura de 175° C. durante 15 minutos. El producto obtenido se disuelve en alcohol. La solución alcohólica se disuelve en agua dando un líquido algo turbio. - - - - -

EJEMPLO N° 6

- 240. En vez de ácido esteárico puede emplearse el ácido araquírico, para lo cual se disuelven 31 partes de ácido en 414 partes de tetracloruro de carbono. Como siempre, se calienta a reflujo en presencia de 13,5 partes del alcohol anhidro y luego se añaden 46 partes de cloruro de cromilo disuelto en tetracloruro de carbono. Se elimina después el disolvente obteniendo el complejo. - - -

EJEMPLO N° 7

Se disuelven 39,5 partes de ácido cerótico en

246893



632 partes de tetracloruro de carbono y 5,5 de alcohol y se le añaden 31 partes de cloruro de cromilo disuelto en tetracloruro de carbono calentando el conjunto a reflujo. Se destila el disolvente y se disuelve el residuo en metanol. - - - - -

EJEMPLO N° 8

Puede emplearse alcohol cetílico tomando 24,5 partes disueltas en 316 partes de tetracloruro de carbono y tratando a reflujo se le añaden poco a poco 31 partes de cloruro de cromilo disueltó en tetracloruro de carbono. Se destila dicho disolvente y se disuelve el producto con metanol. - - - - -

260. EJEMPLO N° 9

El ácido palmítico se disuelve tomando 51 partes del mismo y 8,36 de alcohol. Por otra parte se toman 62 partes de cloruro de cromilo 474 partes de tetracloruro de carbono. Esta última solución se adiciona a la primera tratando a reflujo. Seguidamente se elimina el disolvente y se disuelve el residuo en 500 partes de metanol. - - - - -

EJEMPLO N° 10

270. El ácido láurico se disuelve en tetracloruro de carbono tomando 20 partes del primero y 216 del segundo. Se le añade estando a reflujo 31 partes de cloruro de cromilo disueltos en 206 de tetracloruro de carbono y se destila el disolvente disolviendo el residuo en metanol.

246893



EJEMPLO N° 11.

275. A una solución de 28,24 partes de ácido oleico disueltos en 747 partes de tetracloruro de carbono en presencia de 4,6 partes de alcohol etílico, se la trata a reflujo, añadiéndole poco a poco 31 partes de cloruro de cromilo disuelto en tetracloruro de carbono. Se elimina el disolvente por destilación y se disuelve en metanol. - - - - -

280.

EJEMPLO N° 12.

285. A una solución de 5,68 partes de ácido esteárico en 63 partes de tetracloruro de carbono y en presencia de 0,38 partes de alcohol, se le suministra una corriente de aire saturado con fluoruro de cromilo a 25°C. Se forma un precipitado negro y se elimina después el tetracloruro de carbono por destilación. - - - - -

EJEMPLO N° 13.

290. Una solución de nitrato de cromo básico en metanol se prepara con 56,6 partes de nitrato de cromo básico con un 33 % de basicidad en peso de nitrato y el resto alcohol. Por otra parte se prepara una solución de 28,4 partes de ácido esteárico en peso, en alcohol.

295. Se mezclan ambas soluciones calentando después la mezcla, con lo que se obtiene una solución de nitrato y y estearato crómico soluble en agua. - - - - -

La aplicación de la solución hidrofugante puede llevarse a cabo en la industria de igual manera que se



46893

300. encola o se comunica algún apresto. En el caso de tejidos puede realizarse dicha aplicación por medio de rodillos, inmersión, pulverización, etc., pudiéndose emplear en ciertos casos el cepillado. - - - - -

305. Estando constituido el cuero por proteínas más o menos degeneradas, presenta riqueza en grupos aminoácidos reaccionables con el complejo, siendo en consecuencia aplicable este último para obtener cuero impermeabilizado. En el proceso de curtido, además de las sales curtientes y de los productos tánicos se emplean aceites que suavizan el tacto del cuero comunicándole una flexibilidad que las hacen utilizables para prendas de vestir, como chaquetas, etc. - - - - -

310. Tales chaquetas, si se lavan empleando el lavado en seco, pues no puede procederse de otra manera, se disuelven los aceites mojantes con lo que la piel pierde su suavidad. En cambio las tratadas mediante el catión que nos ocupa, dada la adición química del grupo hidrófugo, (esteárico, palmítico, etc.), conservan después del lavado dicha suavidad. - - - - -

315. Habiendo efectuado la descripción que precede, debe hacerse constar que en la realización práctica de esta Patente de Introducción por diez años, podrán aplicarse todas las variantes de detalle que la experiencia y la práctica puedan aconsejar en cuanto a fases operativas o tratamientos adicionales, uso de aparatos, tratamientos preparatorios de las primeras materias, tratamientos adicionales del producto acabado y demás cir-

320.

325.

246893



330. circunstancias de orden accesorio, siempre que col-
no se desvirtúe su esencialidad, que es la que se re-
sume y concreta en la primera de las reivindicaciones
que siguen, ya sea considerada aisladamente, ya sea con-
siderada junto con una o varias de las restantes reivin-
dicaciones en sus combinaciones técnicamente posibles.

N O T A

335. Se declaran de novedad y propiedad para todo el
territorio nacional y sus colonias las siguientes: - - -

REIVINDICACIONES

1^a.- Procedimiento de preparación de una sustancia
hidrofugante, caracterizado por la obtención de una sal
340. doble de cromo o de otro metal polivalente, de radical
inorgánico monovalente y radical ácido hidrocarbonado,
con un número de átomos de carbono superior a diez, en
la que estos últimos se unen por coordinación alrededor
de aquel átomo que forma un catión complejo, llevándose
345. a cabo la obtención por reacción de una sal de cromo
trivalente, o de otro metal polivalente, con ácido
grasos orgánicos de más de diez átomos de carbono por
vía anhidra fundiendo los reactivos y/o disolviéndolos
en solventes anhidros, y produciéndose en una etapa
350. posterior la polimerización de dicho catión complejo
en presencia de la materia a hidrofugar. - - - - -

2^a.- Procedimiento de preparación de una sustan-
cia hidrofugante según la reivindicación anterior, ca-
racterizado porque los ácidos orgánicos son sustituidos

246893



355. por sus alcoholes correspondientes. - - - - -

3º.- Procedimiento de preparación de una sustancia hidrofugante según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una etapa posterior, una vez obtenida dicha sal doble, al emplearla en la hidrofugación, se polimeriza convirtiéndose en un compuesto insoluble al agua y a los disolventes orgánicos mediante el empleo de agua y calor. - - - - -

360.

4º.- Procedimiento de preparación de una sustancia hidrofugante según las reivindicaciones anteriores caracterizado porque dicha polimerización se realiza con la formación de óxidos complejos de cromo, o de metal empleado, que se combinan con los grupos funcionales -OH, -NH₂, -SiO₂, -SO₃H etc., del producto a hidrofugar. - - - - -

365.

5º.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA SUSTANCIA HIDROFUGANTE". - - - - -

370.

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras. - - -

17 ENE 1959
BARCELONA

[Handwritten signature]
I. A.