

23

AGO



330503

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: UNILEVER N.V.

RESIDENCIA: Museumpark 1, Rotterdam, HOLANDA

ENUNCIADO: PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA
CREMA PARA CALZADO.

Prioridad: Patente n.º del

23



1 Esta Invención se relaciona con lustres y en particular con lustres líquidos.

5 Los lustres líquidos pueden aplicarse a cualquier superficie adecuada, Por ejemplo, pueden emplearse para lusturar muebles, suelos de linoleum, caucho o losetas plásticas, carrocerías de automóviles o artículos de tapicería y metálicos o plásticos, Sin embargo, en general, las superficies a las que se aplica el lustre han de estar libres de suciedad superficial, lo cual requiere una limpieza preliminar de la superficie antes de aplicar el lustre.

10 Se ha descubierto que puede obtenerse un lustre líquido dotado de efecto limpiador, formando una dispersión acuosa que contenga: (a) una cera emulsionada que puede comprender ceras naturales, ceras parafínicas microcristalinas oxidadas, ceras Fischer-Tropach oxidadas, ceras Montan, ceras polietilénicas o ésteres de ceras sintéticas oxidadas; (b) un latex polímero, tal como poliacrilato, poliestireno y emulsiones de poliestirenos modificados, usados aisladamente o en combinación; (c) una resina soluble en álcalis, tal como goma laca políesteres de colofonia, ésteres de colofonia maleica, copolímeros de poliestireno-maleico o resinas termoplásticas; y (d) por lo menos un 2% en peso del lustre, de un agente de acción superficial dotado de propiedades detergentes. Generalmente se obtienen buenos resultados incluyendo un plastificador en el lustre líquido, si bien tal inclusión no es esencial en todos los casos. Es preferible usar como componentes (a) y(c) una cera polietilénica y una resina de tipo políester termoplástico, respectivamente. Los lustres adecuadamente compuestos no requieren bruñido para producir brillo aunque puede resultar una mejora en el brillo con el bruñido,

15

20

25

30



1 en el caso de algunas composiciones. Los materiales empleados
son productos comercialmente obtenibles.

Se supone que cada componente del lustre es en
gran parte responsable de algún aspecto particular del compor-
tamiento de aquél. Por ejemplo, se supone que la cera emulsio-
5 nada hace bruñible a la película obtenida cuando se seca el
lustre; que el latex polímero comunica brillo, dureza y perma-
nencia a la película; que la resina soluble en álcalis comuni-
ca una buena nivelación y capacidad de separación a la pelícu-
10 la; y que el agente de acción superficial comunica una limpie-
za perfeccionada.

Se ha observado que la cantidad de cera polietilénica emulsionada en el lustre líquido puede mantenerse tan baja como resulte compatible con el mantenimiento de la capaci-
15 dad de plegado o flexibilidad. Si el lustre líquido no ha de
bruñirse, no hay necesidad de un elevado contenido en cera
polietilénica y una disminución de la misma tiene por resulta-
do una inferior retención de suciedad sobre la superficie lus-
trada. Cualquier pérdida de plastificación debida a la reduc-
20 ción en el contenido en cera polietilénica puede contrarrestar-
se en cierto grado mediante un incremento en el contenido en
resina soluble en álcalis. Un contenido relativamente elevado
en resina soluble en álcalis aumenta también la facilidad de
separación de la película.

Se ha descubierto que pueden prepararse satisfacto-
rios lustres líquidos con solo un 2% en peso del lustre en só-
lidos céreos emulsionados; es generalmente preferible del 2 al
4% por peso del lustre, de sólidos céreos emulsionados, siendo
especialmente preferible una cera polietilénica y del 1,5 al
30 0,75% por peso del lustre, de sólidos resinosos solubles en



1 álcalis, estando preferiblemente asociado el superior conte-
nido en resina con el inferior contenido en cera.

5 Las ceras polietilénicas usadas son adecuadamente
de bajo peso molecular (de 1.500 a 2.500) y con un número
ácido de 10 a 20. Las resinas solubles en álcalis empleadas
son adecuadamente de elevado peso molecular y elevado número
ácido. Es conveniente incorporar la cera y los polímeros en
el lustre líquido como emulsiones acuosas y la resina como
emulsión acuosa.

10 Las emulsiones de poliestireno empleadas son ade-
cuadamente de peso molecular superior a 150.000 y el tamaño
de partícula es normalmente inferior a 0,03 micra.

15 Las particular de la emulsión de poliacrilato son
adecuadamente de tamaño fino (aproximadamente 0,05 micra)
siendo el polímero de carácter anionico y la emulsión de un
pH de 7,5 a 8,0.

20 Las películas obtenidas cuando se esan emulsiones
de poliestireno constan normalmente de particulas disgrega-
das de poliestireno incrustadas y fundidas conjuntamente en
una matriz de resina cérica. Tales películas poseen buenas
propiedades de brillo causadas por la reflexión de la luz
en la superficie superior, pero debido a la luz perdida en las
partículas por refracción o reflexión interna o por ambas co-
sas, carecen en cierto modo de brillo.

25 Las películas obtenidas cuando se usan emulsiones
de poliacrilatos son normalmente de una naturaleza mas con-
tinua que las proporcionadas por emulsiones de poliestirenos
y debido a la reflexión de la luz de la superficie del suelo
así como de la superficie de la película, exhiben un alto gra
30 do de brillo. Las películas de lustres basados en emulsiones



1 de poliacrilatos son también generalmente de color mas claro
y mas blandas que las peliculas de lustres basadas en emulsio-
nes de poliestirenos y por consiguiente los lustres a base
de poliacrilatos son mas adecuados para su empleo en super-
5 fici-
ficies de colores claros y producen unos acabados menos res-
baladizos que los lustres a base de poliestirenos. Aunque el
poliestireno es menos reactivo que el poliacrilato, la natura-
leza discontinua de la película obtenida cuando se emplea po-
liestireno lo hace mas sensible al manchado con agua que la
10 correspondiente película a base de poliacrilato. Se obtienen
buenos resultados usando una mezcla de una emulsión de polia-
crilato y una emulsión de poliestireno. El uso de una mezcla
es preferible para muchos fines al uso de una emulsión de po-
liacrilato solamentá, puesto que la resultante película se en-
15 durece mejor, es menos adherente y menos facilmente ensuciada
y además menos susceptible a las marcas o señales en su vida
inicial. El uso de un plastificador es aconsejable cuando se
incorpora una emulsión de poliestireno en el lustre. El ftalato
dibutílico y el fosfato tributílico constituyen conjuntamente
20 un plastificador satisfactorio. En ciertos casos pueden obte-
nerse resultados superiores mediante el uso de fosfato tribu-
toxietílico. La cantidad de solidos polímeros, tales como polia-
crilato o de sólidos poliacrilatos poliestirenos mezclados, pre-
sentes en el lustre, es preferiblemente del 10 al 15% en peso de
25 éste último.

Sin considerar el contenido de agente de acción su-
perficial en las emulsiones empleadas en la composición del
lustre líquido, la cantidad optima de agente de acción super-
ficial con propiedades detergentes resultó ser del 2 al 6% en
30 peso del lustre, aunque pueden prepararse composiciones satis-



1 factorias con un contenido en agente de acción superficial
superior a estos límites. En suelos muy ensuciados, son ven-
tajosas unas cantidades del 4% o mas desde el punto de vista
de la eliminación de la suciedad. El uso de más del 2% de
5 agente de acción superficial puede hacer a veces mas suscepti-
ble a los daños por agua a la película producida, como asimis-
mo tornarla mas adherente o tener por resultado una inadecua-
da espuma cuando se usa el lustre. Las propiedades limpiadoras
del lustre pueden mejorarse incluyendo fosfatos condensados,
10 tales como tripolifosfato sódico o agentes secuestradores or-
gánicos, de los tipos de tetraacetato etileno-diamino o tria-
cetato de nitrilo, pero la inclusión de tales materiales ha
resultado ser en general perjudicial para las demás propieda-
des del lustre. La inclusión del 2 al 5% por peso del lustre
15 de fosfato condensado o agentes secuestradores orgánicos en
lustres a base de poliacrilatos, causó floculación o formación
de gel.

Se ha observado que para la obtención de los mejo-
res resultados en superficies muy sucias, antes de aplicar
20 el lustre líquido a una superficie ésta deberá lavarse para
liberarla de manchas, suciedad incrustada, lustre anterior etc.
Seguidamente, antes de las aplicaciones subsiguientes del lus-
tre deberá eliminarse todo polvo de la superficie mediante
barrido o sacudido. El lustre líquido se aplica adecuadamente a
25 la superficie, por ejemplo mediante presión, desde un recipien-
te plástico, esparciendose luego uniformemente sobre la super-
ficie con una aljofifa o paño, terminando preferiblemente con
pasadas suaves en una dirección. La aljofifa o paño se enjua-
ga en agua de vez en cuando para separar la suciedad transfe-
30 rida desde la superficie tratada. Deberá evitarse todo exceso



1 de agua y la superficie lustrada no deberá tocarse hasta que
el lustre esté seco; las desigualdades o formación de fajas
o bandas en la superficie que se está secando no deberán supri-
mirse ni tampoco deberá aplicarse una acción lustradora mien-
5 tras la película se está secando. Cuando la película está se-
ca, si se desea, puede bruñirse, pero después de una segunda
aplicación, poca ventaja se conseguirá en general mediante el
bruñido. La película formada por sucesivas aplicaciones del
lustre líquido puede eliminarse fácilmente mediante lavado nor-
10 mal con detergente, si ello se requiere.

Las composiciones de la invención contienen prefe-
riblemente del 0,5 al 1,5% por peso del lustre, de plastifica-
dor. Un plastificador preferido es el fosfato tributoxietíli-
co.

15 Las composiciones de la invención se prepararan
mediante simple mezcla de los ingredientes en forma adecuada
añadiéndose al final el plastificador, cuando proceda. Es
conveniente incorporar los sólidos céreos, sólidos polímeros
y resinas solubles en álcalis en forma de emulsiones acuosas
20 individuales previamente preparadas, añadiéndose como tales
el agente de acción superficial y el plastificador. La mez-
cla, después de la adición del plastificador se agita hasta
que desaparece por completo el aspecto oleoso del líquido a
los lados del recipiente que lo contiene. Generalmente, de-
25 berá concederse un periodo de 30 minutos aproximadamente para
esto.

La invención se ilustra con los siguientes ejem-
plos, en los que las referencias o porcentaje lo son en peso.
En estos ejemplos, la cifra entre parentesis que sigue a la
cera polietilénica, a la emulsión de poliacrilato o poliesti-
30 reno o a la resina soluble en álcalis que se indique, repre-



1 senta el contenido en sólidos del líquido en cuestión.

-Ejemplo 1 -

	<u>Ingredientes</u>	<u>%</u>
	Condensado de oxido nonilfenol-etilénico	2
5	Emulsión de cera polietilénica (17%) ¹	22
	Emulsión de poliacrilato (40%) ²	29
	Resinas solubles en álcalis (15%) ³	5
	Formalina (37%)	0.05
	Agua	hasta 100

10 La anterior composición era un líquido estable, móvil y de color crema.

15 1.- Polietileno de peso molecular de 2.000 aproximadamente y número ácido de 14 a 17, emulsionado en agua con un 7% aproximadamente de oleato de morfolina; obtenido de la Allied Chemical Co. Estados Unidos como AC 629.

2.- Emulsión de un copolímero acrílico aniónico de un tamaño de partícula de 0,05 micra aproximadamente, siendo el pH de la emulsión de 7,5 a 8,0 obtenida de la Unión Bay State Chemical Co., Estados Unidos, como Ubatol U 3400.

20 3.- Resina de elevado peso molecular, con punto de fusión de 152°C aproximadamente, punto de reblandecimiento de 172°C aproximadamente, número ácido 130 y gravedad específica 1,17; obtenido de la Hooker Electro-Chemical Co., Estados Unidos, como Durez 15546. La resina se disuelve en amoníaco diluido para su uso.

25

Ejemplos 2, 3 y 4 -

	<u>Ingredientes</u>	Ejem. 2	3	4
		%	%	%
	Dodecil-benceno-sulfonato sódico	-	-	2
	Condensado de oxido nonilfenol-etilénico	2	2	-
30	Emulsión de cera polietilénica (17%)	15	15	15

(Como en el ejemplo 1)

23 A



Ejemplos 2, 3 y 4 (continuación)

1	<u>Ingredientes</u>	<u>Ejemplos</u>		
		2	3	4
		%	%	%
	Emulsión de poliacrilato (40%) (Como en el ejemplo 1)	25	25	25
5	Emulsión de poliestireno (36%) ⁴	10	10	10
	Resina soluble en álcalis (15%) (Como en el ejemplo 1)	10	-	-
	Resina soluble en álcalis (15%) ⁵	-	10	10
	Ftalato dibutilico	0.36	0.36	0.36
	Fosfato tributilico	0.18	0.18	0.18
10	Formalina (37%)	0,05	0.05	0.05
	Agua	hasta 100		

15 4.- Una emulsión de poliestireno de peso molecular superior a 150.000 y un tamaño de partícula medio inferior a 0,03 micra, siendo el pH de la emulsión de 8,7 a 9,3; obtenida de la Union Bay State Chemical Co., Estados Unidos, como Ubatol U 2001.

20 5.- Una resina de elevado peso molecular y de punto de fusión de 157°C, punto de reblandecimiento de 174°C aproximadamente, número ácido 200 y gravedad específica 1,17; obtenida de la Hooker Electro-Chemical Co., Estados Unidos, como Durez 19788. La resina se disuelve en amoníaco diluido para su uso.

25 Los anteriores productos eran líquidos estables, móviles y de color crema.

Ejemplos 5 y 6

30	<u>Ingredientes</u>	5	6
		%	%
	Condensado de óxido nonilfenol-etilénico	2	2
	Cera polietilénica (17%) (como en el ejemplo 1)	12	12
	Emulsión de poliacrilato (40%) (como en el ejemplo 1)	15	15



Ejemplos 5 y 6 (continuación)

	<u>Ingredientes</u>	5 %	6 %
1	Emulsión de poliestireno (36%) Como en los ejemplos 2-4)	15	15
5	Resina soluble en álcalis (15%) (Como en los ejemplos 3 y 4)	10	5
	Ftalato dibutilico	0.36	0.36
	Fosfato tributilico	0.18	0.18
	Formalina (37%)	0,05	0,05
	Agua	hasta 100	

10 Los anteriores productos eran líquidos estables y móviles.

Ejemplos 7 a 12

	<u>Ingredientes</u>	7 %	8 %	9 %	10 %	11 %	12 %
15	Condensado de oxido octifenol-11-etilénico	4	4	4	4	4	3
	Cera polietilénica (17%) (Como en el ejemplo 1)	12	12	12	12	12	12
	Emulsión de poliacrilato (40%) (Como en el ejem.1)	15	15	15	5	5	5
20	Emulsion de poliacrilato (36%) (Como en Ejem.2-4)	15	15	15	28	28	-
	Goma laca	-	-	-	-	5	5
	Resina soluble en alcalis (15%) ⁶	7	7	7	7	5	5
25	Ftalato dibutilico	-	-	-	0.4	0.4	-
	Fosfato tributoxietilico	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	Formalina (37%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Copolimero poliestireno- maleico en emulsion (12%) ⁷	-	-	-	-	-	25
30	Agua	hasta 100					

23 AGO



1 6.- Un ester de resina modificada; obtenido de Schne-
nectady-Midland Ltd. Birmingham, Inglaterra, como Resin SR 83.

 7.- Obtenido de Monsanto Chemicals Ltd. como Lytron
822.

5 Los anteriores productos eran líquidos estables y mó-
viles.

 En resumen: La Patente de Introducción que se solici-
ta, recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

10 1.- Procedimiento de preparación de una crema para
calzado seca y brillante mediante formación de una disper-
sión acuosa que comprende una cera sintética, oxidada o natu-
ral emulsionada, una emulsión de un polímero, cuya emulsión
es formadora de películas, y una resina natural o sintética
15 soluble en álcalis, caracterizado porque la dispersión acuo-
sa contiene por lo menos un 2% en peso de un agente de acción
superficial con propiedades detergentes.

 2.- Procedimiento de preparación de una crema para
calzado seca y brillante según la reivindicación 1, caracte-
20 rizado porque la dispersión acuosa contiene del 2 al 6% en
peso de un agente de acción superficial con propiedades deter-
gentes.

 3.- Procedimiento de preparación de una crema para
calzado seca y brillante según las reivindicaciones 1 ó 2
25 caracterizado porque el agente de acción superficial es un de-
tergente no iónico.

 4.- Procedimiento de preparación de una crema para
calzado seca y brillante según cualquiera de las anteriores
reivindicaciones, caracterizado porque el polímero cuya emul-
30 sión es formadora de películas consiste en una mezcla de po-

23 AGO 1966



1 liacrilato y polistireno y comprende del 10 al 15% en peso de la dispersión acuosa.

5.- Procedimiento de preparación de una crema para calzado seca y brillante según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la cera sintética, oxidada o natural emulsionada es polietileno y comprende del 2 al 4% en peso de la dispersión acuosa.

6.- Procedimiento de preparación de una crema para calzado seca y brillante según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la dispersión acusa contiene del 0,75 al 1,5% en peso de resina natural o sintética soluble en álcalis.

7.- Procedimiento de preparación de una crema para calzado seca y brillante según cualquiera de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque la dispersión acuosa contiene del 0,5 al 1,5% en peso de un plastificador.

8.- Procedimiento de preparación de una crema para calzado seca y brillante según la reivindicación 7, caracterizado porque el plastificador es fosfato tributoxiético.

9.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA CREMA PARA CALZADO".

Todo conforme se describe en la presente memoria que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 23 Agosto 1966
BERNARDO UNGRIA
P.P.



25

30