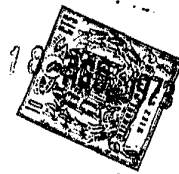


417989



F.C. 14-7-75

Int. Cl.: P 06 M

PATENTE DE INVENCION
=====

Ref: Fall 168.

417989

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de emulsiones
de agente de hidrofobización acuosas.

=====

Solicitante: CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH, entidad alemana, residente en Färberstr 4, 89 Augsburg, República Federal Alemana.

=====

Para la hidrofobización de materiales fibrosos ya se conoce el empleo de complejos de cromo del tipo Werner, conteniendo restos de ácido orgánico, junto con las emulsiones de parafinas usuales en solución acuosa. Son estos agentes por lo tanto un sistema de

5.

417989

- 2 -



dos componentes cuyos componentes individuales, antes de su empleo, han de ser mezclados. Además, los efectos logrados con las mezclas de agentes de hidrofobización conocidos no son en todos los casos satisfactorios.

5. Se ha descubierto ahora que las desventajas de las mezclas de agentes de hidrofobización arriba mencionadas se pueden superar con emulsiones de agente de hidrofobización a base de sales complejas de cromo conteniendo restos de ácidos orgánicos, del tipo Werner, que se caracterizan por un contenido en materia sólida de mas de un 15, especialmente de un 20 a 40 % referido al peso total de la emulsión, una proporción molar entre cromo y ácidos carboxílicos de alto peso molecular de 1:0,55 a 1:2, especialmente 1:0,6 a 1:1,3 y una cantidad de parafina de 800 a 4000 g, especialmente 1000 a 3000 g por cada g-átomo de cromo. Tienen preferencia aquellas emulsiones de agente de hidrofobización que han sido obtenidas bajo el empleo de un complejo de cromo con una basicidad de mas de un 15, especialmente de un 25 a 40 %.
- 10.
- 15.
20. La presente solicitud de patente se refiere, además, a un procedimiento para la obtención de emulsiones de agente de hidrofobización acuosas, concentradas, estables al almacenamiento, a base de sales complejas de cromo conteniendo restos de ácidos orgánicos, del tipo Werner, que se caracteriza porque en soluciones acuosas, alcohólicas, de un complejo de cromo, que contiene 0,7 a 1 resto de ácido de un ácido carboxílico de alto peso molecular, especialmente de un ácido graso con mas de 12 átomos de carbono, conteniendo la solución, como alcohol, un alcohol alifático inferior, especialmente isopropanol, en una cantidad de un 150 a un 350 % referido al peso del complejo de cromo, se emulsiona con 800 a 4000 g de pa
- 25.
- 30.



5. rafina por cada g-átomo de cromo y una cantidad tal de un ácido carboxílico de alto peso molecular de manera que la cantidad total de los restos de ácido, por cada átomo de cromo, asciende a 0,55 a 2,0, especialmente a 0,6 a 1,3, a temperaturas por encima del punto de fusión de la parafina.
10. Las sales complejas de cromo, del tipo Werner, empleadas son conocidas (vease Hermann Rath, "Lehrbuch der Textilchemie" 2ª edición 1963, pág. 112). También la obtención de estas sales complejas o bien de las soluciones alcohólicas de las mismas se conoce, por ejemplo, por las patentes US 2 273 040, 2 356 161 y por la patente alemana 973 270. Las emulsiones de agente de hidrofobización según la presente invención se preparan aquí empleando aquellos complejos de cromo que contienen 0,7 a 1 resto de ácido de un ácido carboxílico de alto peso molecular, especialmente de un ácido graso con más de 12 átomos de carbono, tal como ácido palmitínico, ácido estearínico, ácido behénico y ácido cerotínico.
15. Las sales complejas de cromo se obtienen aquí en forma de soluciones alcohólico/acuosas que contienen un 150 a 350 %, referido al peso del complejo de cromo, de un alcohol alifático inferior, especialmente isopropanol. La basicidad de las sales de complejo de cromo empleadas según la presente invención, referido a la sal de cromo empleada, deberá ascender aquí a más de un 15 %, preferentemente a un 25 a 40 %.
20. Como indica en la patente US 2 356 161 se entiende bajo basicidad la sustitución parcial de los átomos de cloro por grupos OH, es decir, cuando un átomo de cloro ha sido sustituido por el grupo OH asciende la basicidad a un 33 % (vease pág. 4, columna izquierda, centro).
25. Las emulsiones de agente de hidrofobización según la
- 30.

417989

- 4 -



- presente invención contienen parafina usual en el mercado, emulsionándose preferentemente parafina con un punto de fusión de 52 a 58°C. La cantidad de parafina en las emulsiones acuosas concentradas asciende a 800 a 4000 g, especialmente a 1000 a 3000 g por cada g-átomo de cromo.
5. Los ácidos carboxílicos de alto peso molecular agregados durante la emulsión poseen, al igual que los restos de ácido en las sales complejas de cromo, preferentemente mas de 12 átomos de carbono. Como ejemplos sean mencionados: al ácido palmitínico, ácido estearínico, ácido oléico, ácido behénico y el ácido de cera de Montana industrial, también en calidad industrial, habiendo demostrado tener especial preferencia el ácido estearínico industrial y el ácido de la cera de Montana. De estos ácidos carboxílicos de alto peso molecular se agregan durante la emulsión tales cantidades, de manera que en la emulsión de agente de hidrofobización terminada, por cada átomo de cromo, se encuentren 0,55 a 2,0 especialmente 0,6 a 1,3 restos de ácido orgánico. Naturalmente también se pueden emplear mezclas de los ácidos mencionados.
10. La obtención de los agentes de hidrofobización según la presente invención se logra preferentemente diluyendo con agua las sales complejas de cromo del tipo Werner, que, debido a su obtención, se encuentran presentes en forma de solución alcohólico/acuosa, y la solución obtenida se calienta a temperaturas por encima del punto de fusión de la parafina, por lo tanto, por regla general a 60 a 70°C. En esta solución se introduce bajo fuerte agitación la parafina que se fundió junto con el ácido carboxílico de alto peso molecular. Trabajando de esta manera se ha de cuidar de que la temperatura no baje por debajo del punto de fusión de la parafina. Finalmen-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- te se somete la emulsión previa obtenida a 150 a 350 atmósferas a una homogenización de alta presión. Durante esta homogenización, la temperatura deberá ascender a 60 a 65°C. En principio también es posible comenzar la homogenización a esta temperatura y dejarla bajar durante la marcha de la máquina hasta unos 35 a 40°C. Además también es posible obtener las emulsiones de agente de hidrofobización disolviendo los ácidos grasos de alto peso molecular en la solución alcohólico/acuosa de la sal del complejo de cromo, calentando esta solución a 60 a 70°C, diluyendo con agua y después introduciendo la parafina fundida y terminando en la forma descrita. Naturalmente también se puede calentar primero la solución de sal de complejo de cromo, después introducir y agitar al ácido carboxílico de alto peso molecular, diluir con agua y en esta solución introducir la parafina fundida y después terminar asimismo las emulsiones de agente de hidrofobización en la forma descrita.
- Otro método de obtención, sin embargo menos adecuado, consiste en hervir la solución de sal de complejo de cromo junto con el ácido carboxílico de alto peso molecular bajo reflujo y después, en la forma descrita, mediante dilución con agua, ajuste de la temperatura a 60 a 70°C, introducción y agitación de la parafina fundida y homogenización a alta presión obtener la emulsión estable.
- Las emulsiones de agente de hidrofobización se ajustan a un contenido en materia sólida de mas de un 15 %, especialmente a un 20 a 40 %, referido al peso total de la emulsión. Aquí se ajustan las emulsiones, que se preparan bajo adición de ácido de cera de Montana, con especial preferencia, a un contenido de un 20 a 25 % y las emulsiones que se preparan me
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

417989



diante adición de otros ácidos carboxílicos de alto peso molecular, con especial preferencia a un contenido de un 25 a 40% de materia sólida.

5. Las emulsiones así preparadas se obtienen por regla general como productos bastante ácidos con un pH inferior a 2. En caso de que por su ulterior empleo, por ejemplo, para evitar un daño excesivo de las fibras en los textiles, sea necesario, se pueden ajustar las emulsiones de agente de hidrofobización mediante adición de agentes tampón, por ejemplo, dicianodiamida, úrea o acetato de sodio, a un pH superior, especialmente de 3 a 4.

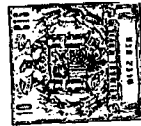
10. Las emulsiones obtenidas se caracterizan por una excelente particulación fina y, con ello, por una mayor estabilidad. Se pueden diluir con agua en proporción arbitraria. En comparación con los agentes de hidrofobización conocidos, en los cuales se emplean los complejos de cromo, del tipo Werner, y las emulsiones de parafina usuales en solución acuosa, y que se han de mezclar solo directamente antes de su empleo a una forma diluida, tienen las emulsiones de agente de hidrofobización según la presente invención la ventaja de que se pueden emplear inmediatamente, es decir, que en la preparación de la flota no se precisan de etapas de trabajo adicionales.

15. Además, las emulsiones de agente de hidrofobización según la presente invención se caracterizan, ya al emplearlas en cantidades mínimas, por un excelente efecto repeledor y perlador del agua.

20. Las emulsiones de agente de hidrofobización acuosas, estables al almacenamiento, concentradas, según la presente invención, se pueden emplear, después de diluir con agua (cantidad de empleo 30 a 50 g por litro) para hidrofobizar los más

25.

30.



5. distintos materiales, tales como textiles, papel y cuero. Estas emulsiones de agente de hidrofobización han demostrado ser especialmente adecuadas para el apresto repeledor del agua de textiles, presentándose aquí los efectos en forma especialmente buena en los textiles de fibras sintéticas, tales como poliacrilonitrilo, poliéster o poliamida y en los textiles que, en parte, se componen de fibras de celulosa.

10. Las emulsiones de agente de hidrofobización obtenidas se pueden combinar naturalmente con otros agentes, tales como se conocen para mejorar las propiedades de los materiales a tratar. En la hidrofobización de textiles tiene un papel muy importante la adición de las resinas sintéticas usuales, tal y como se conocen para lograr una inarrugabilidad, y los correspondientes agentes endurecedores.

15. Ha de sorprender que las emulsiones de agente de hidrofobización según la presente invención solamente se pueden obtener si junto con la parafina o bien antes del emulsiónamiento de la misma se emulsiona o bien se disuelven ácidos carboxílicos de alto peso molecular.

20. Aquí se forman unos agentes de hidrofobización que suministran los buenos efectos de impregnación deseados. Si en igual forma se emulsiona la parafina, pero sin el empleo del ácido graso, se forman asimismo emulsiones estables, pero éstas tienen unos efectos repeledores del agua considerablemente más desfavorables, esto es, efectos de impregnación que hasta parcialmente se encuentran por debajo del nivel de las emulsiones de circonio-parafina.

25. Ejemplo 1

30. 160 g de una solución compleja de cromo, obtenida en la forma descrita a continuación, se disuelven en 536 g de



5. agua y la solución se calienta a 65°C. En esta solución se vierte, bajo fuerte agitación, una fusión de 272 g de parafina 58/60 (punto de fusión 58 a 60°C) y 32 g de ácido de cera de Montana (índice ácido unos 140). Finalmente se homogeniza la emulsión previa obtenida bajo alta presión a unas 250 atmósferas durante 20 minutos manteniéndose la temperatura a unos 60°C. Después de enfriar se diluye la emulsión a un 25% mediante adición de agua. Se obtiene una emulsión de agente de hidrofobización finamente particulada, extraordinariamente estable al almacenamiento, que se puede seguir diluyendo con agua en cualquier proporción.

10. La solución de la sal compleja de cromo se preparó de la manera siguiente: 53,4 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 100 g de isopropanol y después de agregar 30,6 g de estearato de sodio se hierve durante 90 minutos bajo reflujo; a la solución aún caliente se le agregan 4 g de NaOH, disueltos en 6 g de agua, y nuevamente se hierve bajo reflujo durante 30 minutos. Después se enfría la solución y el cloruro sódico precipitado se separa por filtración.

15. Si con esta emulsión, empleando 50 g por litro, se impregna un popelín de algodón (peso por m^2 unos 150 g), se exprime a un 70 % de recepción de flota y se seca durante unos 10 minutos a 110°C, muestra el tejido una recepción de agua de solo un 9 % y un excelente efecto perlador del agua (determinado según DIN 53 888).

20. Si el mismo popelín se trata, bajo las mismas condiciones, según el actual estado de la técnica, conteniendo la flota de apresto empleada 50 g por litro de una emulsión de circonio-parafina usual en el mercado (asimismo son un 27 % de parafina) y 10 g por litro de la solución de sal de complejo

de cromo obtenida como arriba descrito, se mide una recepción de agua de un 24 %. El efecto repeledor del agua determinado por el efecto perlador, es extremadamente reducido.

Ejemplo 2

5. 80 g de una solución al 30 % de cloruro de estearato de cromo-III en isopropanol (basicidad 35 %) se calientan, después de diluir con 616 g de agua, a 60°C y bajo fuerte agitación se agrega una fusión de 272 g de parafina 52/54 y 32 g de ácido de cera de Montana (índice ácido unos 138). A
10. continuación se termina la emulsión mediante homogenización de alta presión (unas 230 atmósferas) a la temperatura mencionada (duración aproximadamente $\frac{1}{4}$ hora). La emulsión obtenida, que mediante adición de agua se ajustó a un contenido en materia sólida de un 24 % es extremadamente estable y excelentemente adecuada para la hidrofobización de materiales fibrosos.
- 15.

- Si la solución de sal compleja de cromo se disuelve en 738 g de agua, y por lo demás, trabajando en igual forma, se agregan solo 150 g de parafina, se obtiene asimismo una emulsión de agente de hidrofobización estable que desde un principio muestra solamente un contenido en materia sólida de aproximadamente un 20 %.
- 20.

Ejemplo 3

25. En 246 g de una solución de sal compleja de cromo al 30 % (resto ácido = 16 átomos de carbono; basicidad 30 %) en propanol y algo de agua se disuelven en 20 g de ácido estearínico industrial (índice ácido aprox. 205) y la solución se calienta a 68°C, se diluye con 442 g de agua y bajo fuerte agitación se mezcla con una fusión de parafina 58/60. Después
30. de la ulterior homogenización a alta presión (25 minutos a

417989

- 10 -



280 atmósferas), con lo que la temperatura durante la homogenización baja de 65° a 42°C, se obtiene una emulsión de agente de hidrofobización estable al almacenamiento que se puede diluir en cualquier proporción con agua.

5. Una emulsión asimismo estable se obtiene si, por lo demás bajo las mismas condiciones, se agrega una fusión de 350 g de parafina 58/60 (con cantidad de agua correspondientemente más reducida en la dilución de la solución de sal compleja de cromo).

10. Ejemplo 4

126 g de una solución al 30 % de sal compleja de cromo (resto ácido = 22 átomos de carbono; basicidad 28 %) se diluyen con 570 g de agua y como descrito en el ejemplo 2, introduce y agita una fusión de 284 g de parafina 58/60 y 20 g de ácido oléico y finalmente se homogeniza a alta presión durante 15 minutos a 260 atmósferas, (temperatura 60°C). La emulsión obtenida es de partículas muy finas y estable al almacenamiento.

20. Una emulsión de agente de hidrofobización de partícula fina, asimismo estable, se obtiene si en lugar de 20 g de ácido oléico se funden y emulsionan 42 g de ácido palmitínico junto con la parafina.

Ejemplo 5

25. 125 g de la solución de sal compleja de cromo, descrita en el ejemplo 1, se diluyen con 587 g de agua. La solución obtenida se calienta a 58°C y la fusión de 245 g de parafina 52/54 y 43 g de ácido de cera de Montana (índice ácido aproximadamente 135) se emulsiona bajo fuerte agitación a la temperatura indicada. Finalmente se homogeniza a alta presión a la temperatura mencionada, en la forma conocida, du
- 30.



- rante 20 minutos a 300 atmósferas y después de diluir con agua se obtiene una emulsión de agente de hidrofobización estable al almacenamiento, al 20 %, que sin más se puede seguir diluyendo con agua y en esta forma es excelentemente adecuada para la hidrofobización de todos los textiles que contienen celulosa.
- 5.

Ejemplo 6

- 160 g de la solución de sal compleja de cromo obtenido como se indica a continuación, se calienta a 70° y se agregan, bajo agitación, 40 g de ácido de cera de Montana. Después se diluye con 530 g de agua, la solución se calienta de nuevo a 70°C y bajo fuerte agitación se agregan 270 g de parafina 50/52 fundida. Finalmente se homogeniza la emulsión previa obtenida durante 20 minutos bajo alta presión con lo que la temperatura cae a unos 45°C. La emulsión de agente de hidrofobización obtenida se diluye con agua a un 22 % y muestra asimismo las buenas propiedades mencionadas en el ejemplo anterior.
- 10.
- 15.

La solución de sal de complejo de cromo se prepara de la manera siguiente:

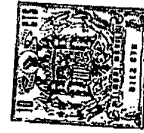
- 70 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 130 g de isopropanol y después de agregar 30,6 g de estearato de sodio se hierve durante 90 minutos al reflujo. En esta solución caliente se gotean bajo agitación, 18,0 g de lejía sódica al 45 %. Después se hierve la solución nuevamente durante 30 minutos bajo reflujo, la sal común precipitada se separa por filtración y se enfría.
- 20.
- 25.

Ejemplo 7

- 125 g de una solución al 30 % de sal de complejo de cromo (obtención como en el ejemplo anterior de 53,6 g de $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 100 g de isopropanol, 30,6 g de estearato de so-
- 30.

417989

- 12 -



5. dio y 3,3 g de lejía sódica acuosa al 45 %) se diluyen con 505 g de agua y la solución obtenida se calienta a unos 62°C. La solución caliente se agrega bajo fuerte agitación a una fusión de 360 g de parafina blanda y 10 g de ácido behénico. Finalmente se homogeniza bajo alta presión a la temperatura indicada, en forma conocida, durante 20 minutos a unas 250 atmósferas. La emulsión de agente de hidrofobización obtenida es estable y se puede diluir con agua en cualquier proporción.

10. El ácido behénico se puede intercambiar sin más por 11,5 g de ácido estearínico industrial.

- N O T A -

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 18 de agosto de 1972, bajo el número P 22 40 597.6, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:

20. PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE EMULSIONES DE AGENTE DE HIDROFOBIZACION ACUOSAS; caracterizándose por lo siguiente:

25. 1º.- Procedimiento para la obtención de emulsiones de agente de hidrofobización acuosas, concentradas, estables al almacenamiento, a base de sales complejas de cromo conteniendo restos de ácidos orgánicos, del tipo Werner, caracterizado porque en una solución acuoso-alcohólica de un complejo de cromo, que contiene 0,7 a 1 resto de ácido de un ácido carbo-

30.



- xílico de alto peso molecular, especialmente de un ácido graso con más de 12 átomos de carbono, conteniendo la solución, como alcohol, un alcohol alifático inferior, especialmente isopropanol, en una cantidad de un 150 a 350 %, referido al peso del complejo de cromo, se emulsiona con 800 a 4000 g de parafina por cada g-átomo de cromo y una cantidad de un ácido carboxílico de alto peso molecular, de manera que la cantidad total de los restos de ácido, por cada átomo de cromo, ascienda a 0,55 a 2,0, a temperaturas inferiores al punto de fusión de la parafina.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea un complejo de cromo con una basicidad de un 25 a 40 %.
10. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la cantidad de total de restos de ácido orgánicos por g-átomo de cromo asciende a 0,6 a 1,3.
15. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se emulsionan 1000 a 3000 g de parafina por g-átomo de cromo.
20. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la emulsión muestra un contenido en materia sólida de un 15 a 50, especialmente de un 20 a 40 %.
25. 6ª.- Procedimiento para la obtención de emulsiones de agente de hidrofobización acuosas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 13 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 18 AGO. 1973

CHEMISCHE FABRIK PFERSEE GmbH.

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
por el Firmado L. Costa Fernández

C