



ESPAÑA

19 ES 21	NUMERO 463.342	20 AI
22	FECHA DE PRESENTACION 19.10.77	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 26 48 640.8	32 FECHA 27.10.76	33 PAIS Rep.Fed.A1.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C09G	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
44 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ESTABILIDAD FRENTE AL AGUA DE UNA CREMA PARA EL CALZADO"		
71 SOLICITANTE (S) DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHEIDEANSTALT VORMALS ROESSLER (PAT/E1)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main, República Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES) Dr. Karl-Hans Müller y Roland Tailfer		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 67.034)		

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figura en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.
LFG

20 JUN 1978

1	TiO ₂	%	0,03
	HCl	%	0,05

*) referido a la sustancia secada durante 2 horas a 105°C

* *) en agua: acetona o metanol 1:1

5 La obtención de ácido silícico preparado por vía pirógena tiene lugar según procedimientos conocidos mediante reacción de compuestos volátiles de silicio en forma de vapor a temperaturas elevadas en presencia de sustancias o mezclas de sustancias hidrolizantes y eventualmente

10 también oxidantes. La preparación tiene lugar por ejemplo sometiendo a los compuestos volátiles que se han de hacer reaccionar, especialmente halogenuros de silicio en la fase gaseosa, a la influencia hidrolizante de vapor de agua o a mezclas de gases que lo producen, formándose el óxido resul-

15 tante en forma de su aerosol y a continuación aislando a temperaturas por encima del punto de rocío del producto gaseoso de reacción, fácilmente condensable que resulta en la reacción. En este caso las mezclas de gases que forman vapor de agua pueden constar de gases combustibles, que especialmente

20 contienen hidrógeno o que lo forman y de gases incombustibles, preferentemente que contienen oxígeno. De los compuestos que entran en consideración como sustancias de partida es especialmente ventajosa la utilización de halogenuros volátiles, especialmente de los cloruros o fluoruros.

25 Para muchos fines se desea, especialmente para la incorporación de materiales de carga altamente dispersos en medios orgánicos, conferir propiedades organófilas o hidrófobas a los materiales de carga.

30 Así, es sabido hidrofobizar ácido silícico en forma de polvo mediante tratamiento con compuestos silícicos

1 orgánicos adecuados, por ejemplo alcoholclorosilanos. En
este caso el clorosilano reacciona también con agua adsor-
bida en la superficie del ácido silícico con formación de
ácido clorhídrico. El ácido silícico hidrofobizado de es-
5 ta manera debe ser liberado a continuación del ácido clor-
hídrico formado.

La hidrofobización se efectuaba además, en
el caso de ácidos silícicos en forma de polvo con aceite
de silicona en forma de un "revestimiento". Para ello el
10 ácido silícico en forma de polvo seco debe ser suspendido
en un líquido orgánico.

Como especialmente ventajoso para la utili-
zación en cremas para el calzado se ha manifestado un áci-
do silícico preparado por vía pirógena, el cual ha sido hi-
15 drofobizado según el procedimiento descrito en la memoria
de patente alemana 11 63 784.

Según el procedimiento descrito en la memo-
ria de patente alemana 11 63 784, ácido silícico preparado
por vía pirógena se somete a un tratamiento de la superfi-
20 cie mediante tratamiento con organohalogenosilanos, mante-
niéndose el ácido silícico preparado por vía pirógena en
una suspensión turbulenta y después de liberación preceden-
te lo más amplia posible de halógeno, hidrácido halogenado
y de agua fijada por adsorción con disgregación de oxígeno
25 se mezcla de la manera más homogénea posible con organoha-
logenosilanos y la mezcla, juntamente con cantidades peque-
ñas de vapor de agua y eventualmente junto con un gas iner-
te, se calienta a temperaturas de 200 a 800°C, preferente-
mente de 400 a 600°C, según el procedimiento de isocórrien-
30 te que discurre continuamente en un recinto de tratamiento.

1 -estructurado en forma de horno tubular colocado en posición
vertical, los productos de reacción sólidos y gaseosos se
separan entre sí y eventualmente el producto sólido se des-
2 edifica posteriormente y se seca, debiéndose evitar un con-
5 tacto con oxígeno antes del enfriamiento por debajo de 200°C.

Por crema para el calzado se entiende una
mezcla a modo de unguento o pastosa de diferentes ceras y
parafinas con esencia de trementina (aguarrás) o con tremen-
tina mineral, que puede ser preparada de manera ajustada a
10 cada color de cuero. Se puede aplicar cómodamente y después
de un breve pulido con un cepillo o paño da un alto brillo
consistente e insensible al agua sobre el calzado. Su conte-
nido de disolventes permite una limpieza rápida de la sucie-
dad de las calles y de manchas de todo tipo. Sus porciones
15 de ceras blandas, disueltas en el disolvente, penetran en el
cuero y garantizan una especie de engrasado posterior, que
es necesario para mantener la flexibilidad del cuero. Después
de la aplicación se evapora el disolvente y queda una capa
de cera protectora, hidrófuga, sobre la superficie del cuero,
20 que después del pulido proporciona una película muy brillan-
te pero delgada.

Entre las ceras utilizadas frecuentemente en
recetas de cremas para el calzado se cuentan ceras naturales,
tales como cera de carnauba, cera de candelilla, de esparto,
25 de abejas y de goma laca así como la cera montana proceden-
te de lignito y sus productos de ennoblecimiento parcialmen-
te sintéticos, además ceras totalmente sintéticas, tales co-
mo ceras de polietileno y ceras parafínicas a partir de la
síntesis de FISCHER-TROPSCH.

30 Junto a las ceras propiamente dichas la mayor

1 parte de las veces con punto de fusión elevado hasta más
de 100°C se utilizan también parafinas de diferente gradua
ción. Son especialmente adecuados sobre todo aceites de es
quistos y parafinas de alquitrán de lignito con intervalos
5 de fusión de 50 a 60°C. Junto a las parafinas normales de-
ben añadirse también para obtener propiedades óptimas de
pasta, parafinas ramificadas pues éstas tienen una importan
cia especial para controlar los procesos de cristalización.

El aceite de trementina o aguarrás como di-
10 solvente se distingue por el hecho de que influye de mane-
ra esencialmente favorable sobre los procesos de cristali-
zación en la preparación de las masas de cremas. La trement-
ina mineral se añade al aceite de trementina.

Para teñir las masas de crema para el calza-
15 do se utilizan en el caso de cremas de color para el calza-
do colorantes solubles en grasas, especialmente colorantes
azoicos y en parte también colorantes de antraquinona, en el
caso de cremas negras nigrosinas e indulinas. Colorantes
azoicos multicolores, solubles en grasa, son por ejemplo los
20 colorantes de Sudán y Ceres, de los que se dispone en mati-
ces muy numerosos.

Las nigrosinas e indulinas no son suficiente-
mente solubles como bases libres en ceras y disolventes. Por
esta razón deben disgregarse con ácidos grasos o céreos, por
25 ejemplo oleina, estearina o ácido montánico.

Las masas de cremas para el calzado se prepa-
ran en recipientes con sistema de agitación de doble pared,
que pueden calentarse con corriente o vapor y refrigerarse
con agua. En estos recipientes se funden las ceras y parafi-
30 nas a 100-110°C y a continuación se añaden los colorantes so

1 lubles en grasa, convenientemente disueltos con anteriori-
dad en estearina y en una pequeña porción del disolvente.
Para la preparación de masas de cremas negras las bases de
nigrosina o de indulina disgregadas en oleina se incorpo-
5 ran en la mezcla fundida de las ceras; sólo a continuación
se añaden las cerasinas y parafinas.

Después del enfriamiento de la masa fundida
a aproximadamente $70-80^{\circ}\text{C}$ se pueden introducir los disol-
ventes fríos, juntamente o sucesivamente unos tras otros,
10 con constante agitación buena, en la masa fundida, regulán-
dose la velocidad de afluencia de tal manera que la masa
que se enfría recorra una determinada curva de temperatura
y tiempo.

Tan pronto como la masa que se va enfriando,
15 ha llegado a $28-33^{\circ}\text{C}$, en parte con ayuda del enfriamiento
exterior por agua, con el mecanismo agitador desconectado
se mantiene esta temperatura hasta que la masa haya de ver-
terse en los botes o cajas. Para esto se calienta a la lla-
mada temperatura de colada, que puede oscilar entre 38 y
20 45°C según la receta y el sistema de trabajo, y a continua-
ción se envasa en los botes o cajas en estado precisamente
apto para ser colado.

La crema para el calzado según la invención
se describe y explica más concretamente por medio de los si-
25 guientes ejemplos:

Ejemplo 1.

Se prepara la crema para calzado, calentando
en un recipiente calentable trementina mineral, y fundiendo
cera. Tras esto se añaden los restantes aditivos (grasa,
30 aceite de silicona, colorantes) y se homogeneiza la masa.

1 La crema para el calzado preparada de esta
 manera se deja enfriar lentamente por la noche, para que
 se separen por cristalización las ceras. Al día siguien-
 te se calienta lentamente la crema a 50°C y a continuación
 5 se vierte.

Ejemplo 2

La crema para el calzado según el ejemplo
 1 se calienta a 100°C hasta que está completamente líquida.
 A continuación 1.5 en peso del ácido silícico preparado por
 10 vía pirógena e hidrofobizado se dispersan con un disco di-
 solver de 20 mm de anchura durante 5 minutos a 500 revo-
 luciones por minuto. Las dispersiones obtenidas de esta ma-
 nera se vuelven a disponer en el horno y se dejan enfriar
 durante la noche. A partir de la masa sólida se recogen con
 15 ayuda de una sonda probetas de forma similar a barras, és-
 tas se dividen en dos mitades y se calcinan. A partir del
 contenido de cenizas de estas dos mitades se obtienen con-
 clusiones sobre el comportamiento de sedimentación del áci-
 do silícico.

20 contenido de ceniza	Crema para el calzado con ácido silí- cico hidrofobizado y preparado por vía pirógena
en la mitad superior	1,59 - 1,48
en la mitad inferior	1,33 - 1,34

25 El ácido silícico hidrofobizado y preparado
 por vía pirógena no se sedimenta y permanece distribuido ho-
 mogéneamente en la crema para el calzado.

Ejemplo 3

30 Para comprobar la estabilidad frente al agua,
 se efectúa el ensayo siguiente:

1 La crema para el calzado se aplica sobre una
 placa de madera bien esmerilada y se pule. Sobre la super-
 ficie encerada se aplica una gota de agua y se deja duran-
 te 20 minutos. A continuación se retira el agua y se exa-
 5 mina la superficie de madera. Las superficies tratadas con
 la crema para el calzado original manifiestan una "mancha
 de agua" claramente visible con fibras de madera sobresa-
 lientes. La crema para el calzado tratada con ácido silíci-
 co hidrofobizado y preparado por vía pirógena no manifies-
 10 ta ninguna mancha de agua sobre la superficie de madera.

El ácido silícico hidrofobizado y preparado
 por vía pirógena utilizado en los ejemplos 2 y 3 es un pro-
 ducto de Degussa (Aerosil R 972) y tiene los siguientes da-
 tos físicoquímicos característicos:

15	Superficie según BET	m ² /g	120 [±]	30
	Tamaño medio de las partículas primarias	milimicras	16	
	Densidad aparente			
	artículo normal	g/l	aproximadamente	50
20	artículo consolidado (adición "V")	g/l	aproximadamente	100
	Volumen apisonado (DIN 53 194)			
	artículo normal	ml/100 g	aproximadamente	2.000
25	artículo consolidado (adición "V")	ml/100 g	aproximadamente	1.000
	Pérdida por secado (DIN 53 198, procedimiento A) (2 horas/105°C)	%		0,5
30	Pérdida por calcinación*)			

1 (DIN 52 911)

2 horas/1.000°C) % 2

Valor de pH (DIN 53200)

(en dispersión acuosa al 4% de 3,5-4,1 **)

5 SiO₂) % 98,3Al₂O₃) 0,05Fe₂O₃ 0,01TiO₂ 0,03

HCl 0,05

10 *) referido a la sustancia secada durante 2 horas a 105°C

**) en agua: acetona o metanol 1 : 1

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1^a.- Procedimiento para aumentar la estabilidad frente al agua de una crema para el calzado, caracterizado porque en un recipiente se calientan cera y disolvente, a continuación se añade grasa, aceite de silicona y colorantes, la masa así obtenida se homogeneiza, se deja enfriar como mínimo durante 8 horas y se calienta de nuevo hasta que sea completamente líquida, a continuación se añade ácido silícico hidrofobizado y preparado por vía pirógena, y la masa así obtenida se dispersa con un dispositivo disolventador durante por lo menos 5 minutos a una velocidad de rotación del dispositivo disolventador de 500 r/min. como mínimo.

20

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el ácido silícico hidrofobizado y preparado por vía pirógena presenta los siguientes datos característicos físico-químicos:

25

Superficie según BET	m ² /g	120 [±]	30
Tamaño medio de las partículas primarias	milimicras	16	
Densidad aparente artículo normal	g/l	aproximadamente 50	
30 artículo consolidado			

1	(adición "V")	g/l	aproximadamente 100
	Volumen apisonado		
	(DIN 53 194)		
	artículo normal	ml/100 g	aproximadamente 2.000
5	artículo consolidado		
	(adición "V")	ml/100 g	aproximadamente 1.000
	Pérdida por secado (DIN 53 198)		
	procedimiento A)	%	0,5
	(2 horas/105°C)		
10	Pérdida por calcinación *		
	(DIN 52 911)		
	2 horas/1.000°C)	%	2
	Valor de pH (DIN 53200)		
	(en dispersión acuosa al 4% de		3,5-4,1 **)
15	SiO ₂ *)	%	98,3
	Al ₂ O ₃ *)	%	0,05
	Fe ₂ O ₃	%	0,01
	TiO ₂	%	0,03
	HCl	%	0,05

20 3^a.- "PROCEDIMIENTO PARA AUMENTAR LA ESTABILIDAD FRENTE AL AGUA DE UNA CREMA PARA EL CALZADO".

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

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

Madrid, 14. NOV. 1977.

P.A.

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

