

AÑO 1959

Expediente núm.



248976

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una **PATENTE DE** INVENCIÓN por VEINTE años, en España

a favor de

Etat Français, représenté par Monsieur le Ministre
de la Défense Nationale et des Forces Armées (Direc- de nacionalidad
tion de Poudres)

domiciliado en PARIS

calle de 8 Boulevard Victor núm.

por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EMULSIONES DE NITROCELULOSA PARA
BARNICES Y PINTURAS"

Nº 14072 :

Agente Sr. Ungria



248976

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a

la solicitud de

una PATENTE de INVENCION por VEINTE AÑOS en ESPAÑA, a favor del ETAT FRANÇAIS représenté par Monsieur le Ministre de la Défense Nationale et des Forces Armées (Direction de Poudres), residente en 8 Boulevard Victor - PARIS (Francia), por

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EMULSIONES DE NITROCELULOSA
PARA BARNICES Y PINTURAS"

INVENTORES: Yves Pierre LACROIX
Jean René GAUDRY
Jean BOUCHILLOU
Madame Nivès-Thérèse BUGAT, née LION } franceses.

PRIORIDAD: solicitud francesa nº 768.253, del 18 junio 1958.

;) .

248976



Esta invención se relaciona con los procedimientos de preparación de emulsiones de nitrocelulosa y con los productos que sirven para esta preparación, destinándose tales emulsiones a su utilización en forma de barnices para cuero, papel, imitación cuero y soportes similares, o de pinturas pigmentadas, particularmente para edificios.

5.-

Tiene por objeto, sobre todo, darles a estos procedimientos tal naturaleza que respondan mejor de lo que hasta ahora lo han hecho a diversas cualidades deseables de la práctica y particularmente que permitan al fabricante de barnices o pinturas preparar directamente la emulsión en una sola operación.

10.-

Consiste principalmente, dentro de los procedimientos del género en cuestión, en preparar primeramente un producto intermedio estable mezclando a nitrocelulosa de un contenido de nitrógeno comprendido entre el 11,8 y el 12,2%, un producto obtenido disolviendo en caliente en agua un agente tensio-activo no iónico y dispersando un plastificador en la solución acuosa así obtenida, y después, al cabo de cierto tiempo, en preparar la emulsión deseada malaxando el producto intermedio citado con una mezcla de disolventes y de plastificadores y después con agua.

15.-

20.-

Consiste la invención, aparte esta disposición principal, en ciertas otras que se utilizan preferentemente al mismo tiempo, pero que, dado el caso, podrían utilizarse aisladamente.

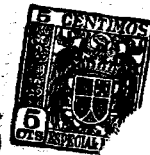
Se refiere más concretamente a ciertos modos de aplicación, así como a ciertos modos de realización, de las citadas disposiciones, y más concretamente aún, y ello a título de nuevos productos industriales, a los productos intermedios que incluyen la aplicación de las citadas disposiciones.

25.-

Facilitará y completará su comprensión perfecta el complemento descriptivo siguiente, que se ofrece sobre todo a título indicativo.

30.-

248976



- Según la invención, y más concretamente según aquellos modos de aplicación y aquellos modos de realización de sus diversas partes, a los que evidentemente hay que conceder la preferencia, para preparar una emulsión de nitrocelulosa para barnices y pinturas, se procede como sigue o de forma análoga.
- 5.-
- Se prepara en primer lugar un producto intermedio estable auto-emulsionable, denominado en adelante "N.A.E." (abreviatura de nitrocelulosa auto-emulsionable) que se presenta en forma de un granulado blando. A este efecto, se mezcla a la nitrocelulosa un producto obtenido disolviendo en caliente en agua un agente tensio-activo no iónico, eventualmente mezclado con un agente tensio-activo aniónico, y dispersando un plastificante en la solución acuosa así obtenida, después del enfriamiento de ésta.
- 10.-
- Desde el punto de vista cualitativo se elige: una nitrocelulosa cuyo contenido en nitrógeno sea aproximadamente del 12%, hallándose comprendido este contenido entre el 11,8 y el 12,2%, y cuya viscosidad (tipo Moulin Blanc o M.B.) esté comprendida entre 20 y 140; un agente tensio-activo constituido por un producto de condensación del óxido de etileno (con número variable de moléculas) sobre radicales de ácido o de alcohol oléico o cetílico o sobre derivados de la colofonia o sobre fenoles o poliglicoles; y un plastificante tal como, por ejemplo, el aceite de ricino, el ftalato de butilo, el tricresilfosfato y el estearato de butilo, tomados aisladamente o mezclados.
- 15.-
- 20.-
- Desde el punto de vista cuantitativo, el porcentaje en peso de la nitrocelulosa queda comprendido entre el 48 y el 52%, preferentemente del orden del 50%, con relación a la N.A.E. El porcentaje en peso del agente tensio-activo, variable según la utilización de la N.A.E., debe ser superior al 1,2% con relación a la "fase laca" (es decir la disolución, insoluble en agua, de nitrocelulosa en una mezcla de plastificantes y de disolventes en la última fase de preparación de
- 25.-
- 30.-

248976



5.- la emulsión) para ser eficaz. Con relación a la nitrocelulosa, el porcentaje del agente tensio-activo está generalmente comprendido entre el 6 y el 10%. El porcentaje en peso de plastificante queda comprendido entre el 11 y el 13% (con preferencia, sensiblemente igual al 12%) respecto a la nitrocelulosa, de manera que la N.A.E. ocupe menos volumen, pero sin ser pegajosa. Finalmente, el porcentaje en peso del agua se determina de forma que queden completados en un 100% los porcentajes con relación a la N.A.E.

10.- Desde el punto de vista de las condiciones de preparación de la N.A.E., se disuelve en agua el agente tensio-activo en caliente, es decir a una temperatura comprendida entre 60 y 90° (conviniendo en todos los casos una temperatura de 70°). Después de la refrigeración, se dispersa toscamente el plastificante en la fase acuosa así obtenida.

15.- Se coloca la nitrocelulosa oreada con un 30% de humedad en una amasadora, del tipo Werner por ejemplo, y se riega con la dispersión obtenida anteriormente haciendo girar a la amasadora durante un cuarto de hora aproximadamente, para 50 kg. de nitrocelulosa. Seguidamente se deja girar a la amasadora durante 2 horas.

20.- El producto obtenido (N.A.E.) se presenta en forma de granu lados blandos pero no pegajosos que no se aglomeran, siendo su densidad aparente sensiblemente igual a 1,5. Dicho producto es estable, pudiendo almacenarse por consiguiente en espera de ser emulsionado.

25.- Para preparar la emulsión de nitrocelulosa, basta malaxar la N.A.E. con una mezcla de disolventes, de plastificantes y de diluentes y, eventualmente, de pigmentos (caso de las pinturas) y después con agua.

30.- Desde el punto de vista cualitativo, las únicas condiciones que deben reunir los disolventes y plastificantes son las de ser insolubles en agua y poseer una densidad tal que la de la fase laca pueda ser regulada sensiblemente a 1,00, como se explica seguidamente;



248976

5.- a título de ejemplo, se pueden utilizar, como plastificantes, uno cualquiera de los que se han citado anteriormente para la preparación de la N.A.E.; como disolventes, el acetato de butilo, la metilisobutilcetona, la diisobutilcetona, el acetato de butil-"cellosolve", el acetato de cicloexilo, etc.; como diluentes, el alcohol butílico, tolueno, xileno, metilisobutilcarbinol, etc.; y como pigmentos, el óxido de litopón, óxidos de hierro, óxidos de cromo, etc.

10.- Desde el punto de vista cuantitativo, para que la emulsión obtenida no sedimente ni forme crema, es preciso que la densidad d_1 de la fase laca (nitrocelulosa + plastificantes + disolventes) sea muy cercana a la del agua y, más exactamente, responda a la desigualdad $0,985 \leq d_1 \leq 1,020$, pudiendo obtenerse el valor de d_1 por la siguiente fórmula empírica: $d_1 = d_0 + 0,0046c$, siendo d_0 la densidad de la mezcla disolvente + plastificantes, y c la relación de los pesos de nitrocelu-

15.- losa y de la mezcla disolventes + plastificantes en la emulsión. Siendo elegibles los disolventes, ello deja un margen muy grande para c . Además, para que la película obtenida por aplicación de la pintura o barniz sobre un soporte adecuado presente propiedades convenientes, es preciso que el contenido en agente tensio-activo esté comprendido en-

20.- tre el 4 y el 6% del extracto seco total. En una emulsión, todos los elementos constitutivos tienen pues sus contenidos respectivos estrechamente ligados. Finalmente, la cantidad de agua a añadir al final de la operación se elige de manera que se lleve aproximadamente a 2,5 la relación en peso fase laca/agua. El peso del pigmento no entra en el

25.- cálculo.

30.- Desde el punto de vista de las condiciones de preparación de la emulsión a partir de la N.A.E., se utiliza un mezclador que gire a velocidad conveniente (entre 20 y 60 revoluciones por minuto). Si se utiliza una amasadora del tipo Werner (girando, por ejemplo, a 60 rpm), se vierte primeramente en esa amasadora la N.A.E., luego la mezcla de

248976



los disolventes y plastificantes elegidos y se deja girar a la amasadora durante 2 horas aproximadamente, manteniéndose la temperatura entre 20 y 30 grados.

- 5.- Se obtiene, según que el porcentaje de nitrocelulosa respecto a la fase laca sea superior o inferior al 20%, una emulsión directamente diluible en agua o una fase laca conteniendo poca agua, del tipo de agua en aceite. Entonces se añade poco a poco el agua. En el primer caso, la emulsión se disuelve progresivamente en este agua. En el otro caso, el agua comienza por dispersarse en la fase laca en forma de gotitas muy finas, y después, cuando el porcentaje de agua alcanza cierto valor (superior a 20 gr. de agua por 100 gr. de fase laca), hay inversión de fases, convirtiéndose el agua en la fase continua y la laca en la fase discontinua en forma de gotitas dispersadas en el agua.
- 10.-
- 15.- Si se utiliza una amasadora del tipo de agitador a turbina, se prepara en primer lugar en el mezclador una tosca dispersión en el agua de la mezola disolventes + plastificantes por agitación rápida, introduciéndose luego poco a poco la N.A.E. y dejándose girar hasta la desaparición de los grumos de N.A.E., manteniéndose la temperatura entre 20 y 30°.
- 20.- De todos modos, la emulsión obtenida es estable. Una homogeneización ulterior en el molino de coloide tiene como único efecto una disminución de la viscosidad, pero esta operación no es en modo alguno indispensable para la conservación de las emulsiones.
- 25.- A título indicativo se describirán seguidamente unos ejemplos de preparación de la N.A.E. y luego de emulsiones para barnices o pinturas.

A. Preparación de la N.A.E.

Ejemplo 1

- 30.- En 18,6 litros de agua se disuelven 4 kg. de un agente ten

248976



- 5.- sio-activo no iónico e insaponificable obtenido por condensación del óxido de etileno sobre los derivados fenólicos, calentando suavemente hasta unos 70° aproximadamente. Luego se deja enfriar normalmente esta solución para llegar a una temperatura cercana a 20°. Se prepara entonces una emulsión tosca de ftalato de butilo (6 kg.) en esta solución, utilizando un agitador de turbina. Esta emulsión sirve para regar 71,4 kg. de nitrocelulosa de elevada viscosidad (viscosidad M.B. = 90) con un 30% aproximadamente de agua, que se coloca en una amasadora. Se pone en marcha la amasadora durante la introducción de la emulsión de
- 10.- ftalato de butilo. Después de 2 horas de empaste, la N.A.E. se presenta en forma granulada directamente utilizable.

La composición de esta N.A.E. es aproximadamente la siguiente: un 50% de nitrocelulosa, un 4% de agente tensio-activo, un 6% de ftalato de butilo y un 40% de agua.

15.-

Ejemplo 2

- Se tratan, como en el caso anterior, en 18,6 litros de agua 4 kg. de agente tensio-activo no iónico e insaponificable, constituido por un condensado de alcohol oléico y óxido de etileno, estando constituido el plastificante por 6 kg. de aceite de ricino. Se colocan 71,4 kg. de nitrocelulosa, de las mismas características que en el ejemplo 1, en una amasadora y se pone en marcha este aparato. Se riega sucesivamente con la solución de agente tensio-activo y con el aceite de ricino sin que sea necesario preparar una emulsión previa. Después de 2 horas de empaste, se obtiene una N.A.E., con la siguiente composición: un 50% de nitrocelulosa, un 6% de aceite de ricino, un 4% de agente tensio-activo y un 40% de agua.

20.-

25.-

Ejemplo 3

- En 10 litros de agua se disuelven 3 kg. de agente tensio-activo no iónico e insaponificable, constituido por un condensado de óxido de etileno sobre la colofonia. Esta solución se prepara como en
- 30.-

248976



- los ejemplos 1 y 2, utilizándose el mismo procedimiento para disolver 0,250 kg. de un agente tensio-activo aniónico, tal como el diéster ortílico del ácido dioximaleico, en 5 litros de agua. Después del enfriado se mezclan las dos soluciones y se añaden 4,35 litros de agua. El
- 5.- procedimiento del ejemplo 2 se utiliza para empastar la solución precedente con 6 kg. de aceite de ricino y 71,4 kg. de nitrocelulosa con un 30% de agua y escasa viscosidad (tipo M.B. = 32). La N.A.E. final tiene la siguiente composición: un 50% de nitrocelulosa, un 3% de agente tensio-activo no iónico, un 0,25% de agente tensioactivo iónico, un
- 10.- 6% de aceite de ricino y un 40,75% de agua.

B. Preparación de la emulsión de nitrocelulosa

Ejemplo 1

Barnices para soporte poroso

- Se utiliza la N.A.E. preparada según el ejemplo A 3 anterior, con las siguientes proporciones: 20 gr. de nitrocelulosa (aportada por 40 gr. de N.A.E.), 20 gr. de aceite de ricino, 45 gr. de acetato de butilo y 15 gr. de alcohol butílico, en total 100 gr.; 20 gr. de otros constitutivos de la N.A.E. y 24 gr. de agua añadida después del empaste de 2 horas, en total, con los 100 gr. anteriores, 144 gr.

- 20.- Toda la preparación (empaste más dilución en agua) se efectúa en la amasadora del tipo Werner.

Ejemplo 2

Barniz para soporte poroso

- Se utiliza la N.A.E. preparada según uno de los ejemplos A 1 y A 2 anteriores, siendo las proporciones las siguientes: 22 gr. de nitrocelulosa (aportada por 44 gr. de N.A.E.), 11 gr. de ftalato de butilo, 52 gr. de acetato de butilo y 15 gr. de alcohol butílico, en total 100 gr.; 22 gr. de otros constitutivos de la N.A.E. y 22 gr. de agua añadida después del empaste en la amasadora Werner, con un peso
- 25.- total, incluidos los 100 gr. anteriores, de 144 gr.
- 30.-



248976

La emulsión obtenida es viscosa. Si se desea una emulsión flúida aplicable a la pistola, basta añadir 6 gr. de agua suplementaria, con un total de peso, por consiguiente, de 150 gr.

Toda la preparación y la dilución pueden efectuarse en la amasadora del tipo Werner.

5.-

Ejemplo 3

Barniz para soporte poroso o no poroso

Se utiliza la misma N.A.E. que en el ejemplo A 3 anterior, con las siguientes proporciones: 17 gr. de nitrocelulosa (aportada por 34 gr. de N.A.E.), 25 gr. de ftalato de butilo, 50 gr. de acetato de metilcicloexilo, 5 gr. de butanol y 3 gr. de "cellosolve", en total 100 gr.; 17 gr. de otros constitutivos de la N.A.E. y 33 gr. de agua añadida, con un total, incluyendo los 100 gr. anteriores, de 150 gr.

10.-

15.-

Pueden emplearse los dos procedimientos de emulsionado.

Ejemplo 4

Emulsión pigmentada para soporte poroso

Se procede como en el ejemplo B 1 anterior, aparte el hecho de que en los 24 gr. de agua añadida después del empaste, se incorporan 20 gr. de blanco de titanio y se agregan el agua y los pigmentos conjuntamente. el pH de la emulsión se hace sensiblemente igual al del pigmento, es decir ligeramente alcalino, mediante trietanolamina. La emulsión obtenida es estable y posee un buen poder cobertor.

20.-

25.-

Cualquiera que sea el modo de realización adoptado, se obtiene un producto intermedio (N.A.E.) que puede venderse a los fabricantes de barnices y pinturas y utilizarse por éstos para preparar directamente, con el auxilio de una simple amasadora, emulsiones de nitrocelulosa igualmente estables, pigmentadas o no, para soportes porosos o no porosos, emulsiones que no es indispensable homogeneizar en seguida. La película obtenida sobre los soportes en cuestión es bri-

30.-

248970



llante, siendo total la compatibilidad del agente tensio-activo y de la nitrocelulosa.

5.- Naturalmente, como se desprende, por otra parte, de lo ya expuesto, la invención no se limita solamente a esos modos de aplicación ni tampoco a esos modos de realización de sus diversas partes a los que se ha prestado particular atención; abarca, por el contrario, todas las variantes.

N O T A

10.- En resumen: la Patente de Invención cuyo registro se solicita, recaerá sobre las siguientes reivindicaciones:

15.- 1. Procedimiento de preparación de emulsiones de nitrocelulosa para barnices y pinturas, caracterizado por el hecho de que se prepara en primer lugar un producto intermedio estable mezclando a la nitrocelulosa de un contenido en nitrógeno comprendido entre el 11,8 y el 12,2%, un producto obtenido por disolución en caliente en agua de un agente tensio-activo no iónico y por dispersión de un plastificante en la solución acuosa así obtenida, después de lo cual, al cabo de un tiempo cualquiera, se prepara la emulsión deseada malaxando el producto intermedio referido con una mezcla de disolventes y plastificantes insolubles en agua, dando esto una fase "laca", y después con agua.

20.- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el agente tensio-activo no iónico está constituido por un producto de condensación del óxido de etileno sobre radicales de ácido o de alcohol oléico o cetílico, o sobre derivados de la colofonia o sobre fenoles o poliglicoles.

25.- 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el plastificante está constituido por aceite de ricino, ftalato de butilo, tricresilfosfato y estearato de butilo, tomados aisladamente o en mezcla.

30.-



248976

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el porcentaje en peso de la nitrocelulosa está comprendido entre el 48 y el 52%, preferentemente en el orden del 50%, con relación al referido producto intermedio, que el porcentaje en peso del agente tensio-activo es superior al 1,2% con relación a la fase laca y que el porcentaje en peso de plastificante está comprendido entre el 11 y el 13% de la nitrocelulosa.
- 5.-
5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el porcentaje en peso del agente tensio-activo está comprendido entre el 6 y el 10% de la nitrocelulosa.
- 10.-
6. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la densidad de la fase laca está comprendida entre 0,985 y 1,020.
- 15.-
7. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que para obtener un producto intermedio para la preparación de barnices y pinturas, éste está constituido por granulados compuestos de un 48 a un 52% en peso de nitrocelulosa con contenido de nitrógeno comprendido entre un 11,8 y un 12,2%, de un 6 a un 10% en peso de un agente tensio-activo, no iónico, con relación a la nitrocelulosa, de un 11 a un 7% en peso de un plastificante con relación a la nitrocelulosa, y agua.
- 20.-
8. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que se hace entrar en la composición un 50% de nitrocelulosa, un 4% de un agente tensio-activo no iónico obtenido por condensación del óxido de etileno sobre los derivados fenólicos, un 6% de ftalato de butilo y un 40% de agua.
- 25.-
9. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que se hace entrar en la composición un 50% de nitrocelulosa, un 4% de un agente tensio-activo no iónico constituido por un condensado de alcohol oléico y óxido de etileno, un 6% de aceite
- 30.-



248976

de ricino y un 40% de agua.

5.- 10. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 7, caracterizado por el hecho de que se hace entrar en la composición un 50% de nitrocelulosa, un 3% de agente tensio-activo constituido por un condensado de óxido de etileno sobre la colofonia, un 0,25% de agente tensio-activo aniónico, un 6% de aceite de ricino y un 40,75% de agua.

10.- 11. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención cuyo registro se solicita: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE EMULSIONES DE NITROCELULOSA PARA BARNICES Y PINTURAS".

Todo conforme queda descrito en la presente memoria que consta de doce páginas escritas a máquina, por una sola cara.

Madrid, 24 de abril de 1959

ALFONSO UNGRIA