



27 FEB

364196

SECRETARIA DE ECONOMIA
COMISION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE @-08-
CLASE B

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Residencia: WILMINGTON, Delaware 19898, Estados Unidos.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITROCELULOSA GRANULADA".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense núm. 708.779 del 28 de febrero de 1.968.

gc.-





1 tiene tendencia a aglomerarse y forma masas que se  
disuelven lentamente cuando se agregan a un disol-  
vente activo, como ocurre en la preparación de la-  
cas. Además, la densidad de la nitrocelulosa fibro-  
5 sa, incluso aunque haya sido fuertemente comprimida  
durante su embalaje, es relativamente baja, requiri-  
endo por ello un gran número de depósitos para su  
transporte.

Se han empleado diversos medios para resol-  
10 ver los problemas de manipulación asociados con el  
uso de nitrocelulosa fibrosa comercial humedecida  
con líquidos, la mayoría de los cuales implican cier-  
to tipo de compactación mecánica de la nitrocelulo-  
sa fibrosa que a continuación es desmenuzada en par-  
15 tículas más pequeñas.

Otros medios de compactación de la nitroce-  
lulosa fibrosa, descritos en la patente estadouniden-  
se 670.346, implican su transformación en un mate-  
rial coherente sin estructura, sometiendo la nitroce-  
20 lulosa a la acción de disolventes diluidos con una  
porción de líquido no disolvente. Por ejemplo, se  
han descrito como pares de líquidos adecuados para  
uso en este proceso las mezclas de acetona con agua  
y nitrobenceno con alcohol. Es sabido que por deba-  
25 jo del punto de compatibilidad (es decir, la concen-



1 tración a la que la nitrocelulosa se hace justamente so  
luble), la nitrocelulosa se hincha y la relación de ace  
5 tona a agua embebidas por la nitrocelulosa es mayor que  
la existente en la masa de líquido; en otras palabras,  
la nitrocelulosa absorbe selectivamente el disolvente  
activo. Si la proporción de agua en acetona es superior  
al 12 % aproximadamente, se produce la gelatinización  
de la nitrocelulosa fibrosa, pero no la dispersión.

El fenómeno de la absorción preferencial por la  
10 nitrocelulosa de un disolvente activo de una solución  
de líquido no disolvente/disolvente, con gelatinización  
de la misma, ha sido utilizado para preparar un produc-  
to de nitrocelulosa de gran densidad aparente, que flu-  
ye libremente y se disuelve con rapidez, en un sistema  
15 a base de agua, mediante el uso de un disolvente activo  
de la nitrocelulosa, cuyo disolvente forma una mezcla  
azeotrópica de punto de ebullición mínimo con el agua.  
Uno de estos procedimientos para preparar nitrocelulo-  
sa en partículas densas, pero sin la limitación de la  
20 mezcla azeotrópica de punto de ebullición mínimo, ha  
sido incorporado en un proceso para colar granos propul-  
sores de doble base, descrito en la patente estadouni-  
dense 2.946.673. Un procedimiento similar para la pre-  
paración de gránulos de nitrocelulosa humedecidos con  
25 un hidrocarburo está descrito en la patente estadouni-



1           dense 3.284.253. Estas descripciones señalan que, desde  
un punto de vista económico, en la preparación de grá-  
mulos a partir de una suspensión de nitrocelulosa en  
disolvente y agua, es conveniente emplear suspensiones  
5           que contengan la mayor cantidad posible de nitrocelulo-  
sa fibrosa y el límite de concentración superior prác-  
tico de nitrocelulosa en la suspensión depende de la po-  
sibilidad de agitar con eficacia la misma. En general,  
se utilizan en estos procesos unas suspensiones de ni-  
10           trocelulosa en líquido conteniendo alrededor de 5 a  
20 % en peso de nitrocelulosa fibrosa. Solamente es po-  
sible obtener un contenido mayor de nitrocelulosa en  
la suspensión desmenuzando la nitrocelulosa fibrosa,  
por ejemplo moliendo en un molino de bolas, antes de so-  
15           meter la nitrocelulosa fibrosa al procedimiento de den-  
sificación con disolvente. Cuando esta nitrocelulosa  
fibrosa desmenuzada se emplea para la obtención de grá-  
mulos lisos, endurecidos y densificados de nitrocelu-  
losa, el proceso es más costoso y es menos capaz de pro-  
20           ducir las partículas de mayor tamaño de nitrocelulosa  
densificada que con frecuencia son las preferidas.

Otro requisito para el éxito de estos procedi-  
mientos era mantener una intensa agitación en la suspen-  
sión desde el momento en que la nitrocelulosa entraba  
25           en contacto con el líquido hasta que las partículas de



1 nitrocelulosa ablandadas eran endurecidas por separación  
de prácticamente la totalidad del disolvente activo. La  
agitación impedía una aglomeración sustancial de las  
partículas de nitrocelulosa ablandadas en terrones y te  
5 nía que ser suficientemente intensa en todo momento para  
mantener la nitrocelulosa uniformemente distribuída en  
toda la suspensión.

Los procedimientos previamente utilizados fre-  
cuentemente tenían que emplear disolventes distintos de  
10 la acetona para obtener resultados satisfactorios. En  
algunos casos, como aquellos procedimientos que reque-  
rían un azeótropo de punto de ebullición mínimo, no po-  
día ser utilizada la acetona en absoluto y era neces-  
ario un disolvente más costoso como la metil-etil-cetona.

15 Por lo tanto, aunque los productos granulados  
producidos por estos procedimientos eran con frecuencia  
satisfactorios, los gastos de producción eran aumenta-  
dos por los mayores requisitos de energía de una inten-  
sa agitación, la menor relación de nitrocelulosa a lí-  
quido y el hecho de que no podía obtenerse una eficacia  
20 máxima mediante el uso de disolventes activos baratos.

#### SUMARIO DEL INVENTO

Este invento proporciona un procedimiento mejo-  
rado para la producción de nitrocelulosa granulada, ca-  
25 racterizado por una eficacia y una economía mayores de



1 las obtenidas hasta la fecha. Este procedimiento permi-  
 te unas concentraciones excepcionalmente altas de nitro  
 celulosa fibrosa en la suspensión de nitrocelulosa/agua/  
 disolvente, requiere una agitación notablemente menos in-  
 5 tensa para dispersar satisfactoriamente la nitrocelulo-  
 sa en el medio acuoso y opera muy eficazmente con disol-  
 ventos activos extraordinariamente baratos.

Específicamente, este invento constituye una me-  
 jora en el procedimiento de preparación de nitrocelulo-  
 10 sa granulada que consiste en dispersar la nitrocelulosa  
 fibrosa en un medio acuoso conteniendo un disolvente mis-  
 cible o parcialmente miscible de dicha nitrocelulosa, en  
 cantidad suficiente para ablandar pero no para disolver a  
 la misma y separar por destilación dicho disolvente, con-  
 15 sistiendo la mejora en incorporar a dicho medio un dis-  
 persante seleccionado entre el grupo formado por lo me-  
 nos por uno de los siguientes productos: (a) hidróxidos  
 de amonio y de metales alcalinos y (b) sales solubles  
 en agua de ácidos polibásicos con una constante de pri-  
 20 mera disociación inferior a  $2 \times 10^{-1}$  y más de un equiva-  
 lente por mol. de dicho ácido de los hidróxidos citados.

DESCRIPCION DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Todas las relaciones, concentraciones, porcen-  
 tajos y similares de los ingredientes expresadas aquí  
 25 son partes en peso a menos que se indique lo contrario.



1                   El procedimiento de este invento es aplicable  
a la nitrocelulosa fibrosa que ha sido sometida a los  
tratamientos habituales de estabilización y control  
de la viscosidad. El contenido en nitrógeno de la ni-  
trocelulosa puede ser alrededor de 10,5 a 13,7 % pero  
5                   generalmente oscila entre 10,7 y 12,7 % aproximadamen-  
te y la viscosidad, que varía con el peso molecular,  
oscila entre 1,5 segundos aproximadamente para una so-  
lución al 25 % en una mezcla 50/25/20 (en peso) de to-  
lueno/alcohol 2B especialmente desnaturalizado/acetato  
10                   de etilo al 85 %, hasta más de 2000 segundos para una  
solución al 12,2 % en la misma mezcla de disolventes.  
(ensayo normalizado ASTM nº D-301-33). La nitrocelulosa  
fibrosa estabilizada generalmente está humedecida con  
15                   agua y de preferencia no contiene más del 35 % de su  
peso de agua. Aunque este límite del contenido en agua  
de la nitrocelulosa no es crítico para el procedimiento  
de este invento, dicho límite permite un fácil ajuste  
de la relación de disolvente a nitrocelulosa para la  
operación del procedimiento y, además, permite volver  
20                   a utilizar el disolvente que es recuperado a una concen-  
tración del 60-65 % mediante arrastre con vapor del di-  
solvente para separarlo de la suspensión del proceso  
sin necesidad de una instalación especial para la des-  
tilación fraccionada durante la separación del disolven-  
25



1 te, en la forma descrita en los ejemplos que se dan más adelante.

5 El peso de agua en la suspensión procesada, incluida el agua introducida con la nitrocelulosa fibrosa, constituye alrededor de 100 a 900 partes y preferiblemente alrededor de 100 a 200 partes por cada 100 partes de nitrocelulosa fibrosa.

10 Los disolventes activos que pueden ser utilizados en el procedimiento de este invento son aquellos disolventes orgánicos con puntos de ebullición inferiores a 100°C o que son destilables por arrastre con vapor por debajo de 100°C, por ejemplo los ésteres como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo e isobutirato de isopropilo y las cetonas como acetona, metil-etil-cetona y metil-isobutil-cetona. 15 El acetato de etilo, la acetona y la metil-etil-cetona son los disolventes activos preferidos y la acetona es especialmente preferida debido a su precio de coste particularmente bajo y a su fácil disponibilidad. El peso de disolvente constituye generalmente alrededor de 60 20 a 300 partes por 100 partes de nitrocelulosa fibrosa. El límite superior para la cantidad de disolvente activo está determinado por la consideración de que en ningún caso debe haber disolvente suficiente para disolver la nitrocelulosa en la mezcla de agua/disolvente. 25



1 La relación en peso de disolvente activo/nitrocelulosa  
se mantiene preferiblemente tan baja como sea posible  
para reducir la cantidad que es necesario separar por  
destilación. Es completamente practicable una opera-  
5 ción a relaciones inferiores a 1,0, siendo especialmen-  
te preferidas las relaciones comprendidas entre 0,6 y  
0,8 aproximadamente. Los procedimientos previamente  
utilizados empleaban unas relaciones de disolvente/ni-  
trocelulosa de 1,0-2,0 aproximadamente con el fin de  
10 formar gránulos de nitrocelulosa.

Los pesos óptimos de disolvente y de agua utili-  
zados para obtener una nitrocelulosa granulada de gran  
calidad en el procedimiento de este invento varían con  
el tipo de nitrocelulosa y el disolvente activo parti-  
15 cular. El procedimiento de este invento da resultados  
satisfactorios con suspensiones que inicialmente con-  
tienen alrededor de 30-35 % de nitrocelulosa fibrosa,  
porcentajes mucho mayores de lo que ha sido posible has-  
ta la fecha. Por ejemplo, una relación muy satisfacto-  
ria del ingrediente utilizando una nitrocelulosa de vis-  
20 cosidad media y alta en nitrógeno es alrededor de 70  
partes de acetona y 130 partes de agua por 100 partes  
de nitrocelulosa. Se considera una relación satisfacto-  
ria de nitrocelulosa/agua/disolvente activo aquélla que  
25 da una nitrocelulosa granulada densa que está esencial-



1           mente exenta de nitrocelulosa fibrosa y tiene un tama-  
          ño de partícula comprendido en gran parte dentro del  
          intervalo de 3-80 mallas (serie de tamices normaliza-  
          dos estadounidenses). El tamaño de partícula también  
5           es afectado por el tipo de nitrocelulosa fibrosa que  
          está siendo granulada, la eficacia de la agitación y  
          la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso. El  
          equilibrado de estos factores para conseguir un produc-  
          to granular satisfactorio puede conseguirse fácilmente  
10           partiendo de la formulación básica sugerida más arriba  
          y ajustando de acuerdo con los componentes de partida  
          particulares utilizados.

          El uso de un dispersante en la mezcla de agua y  
          disolvente es la característica esencial y crítica del  
15           procedimiento mejorado de este invento. La inclusión  
          del dispersante proporciona varios beneficios al proce-  
          so de este invento en comparación con los procedimien-  
          tos de la técnica anterior. Se ha encontrado que el  
          uso de un dispersante permite la transformación de una  
20           suspensión de nitrocelulosa fibrosa conteniendo una  
          relación mayor de nitrocelulosa/líquido, pero que re-  
          quiere menos energía de agitación de la suspensión du-  
          rante el hinchamiento y la coalescencia de la nitroce-  
          lulosa y durante el periodo posterior de arrastre con  
25           disolvente para obtener nitrocelulosa granulada del in-



1 tervalo preferido de tamaños de partícula. Además, la  
presencia de un agente dispersante en el medio líquido  
permite el uso de acetona como disolvente activo y,  
de hecho, contribuye a hacer que la acetona sea el di-  
5 solvente activo preferido para el procedimiento de es-  
te invento.

Los agentes dispersantes que pueden ser utiliza-  
dos en este invento son el hidróxido amónico y los hi-  
dróxidos de metales alcalinos, tales como hidróxido so-  
10 dico, hidróxido potásico e hidróxido de litio. Otros  
dispersantes son las sales solubles en agua formadas  
por reacción de (a) ácidos polibásicos con una constan-  
te de primera disociación inferior a  $2 \times 10^{-1}$ , por ejem-  
plo los ácidos azeleico, bórico, carbónico, cítrico,  
15 maleico, oxálico, ortofosfórico, ortoftálico, pirofos-  
fórico, tartárico y silícico, con (b) más de un equi-  
valente por mol de dicho ácido de una base selecciona-  
da entre los hidróxidos de amonio y de metales alcali-  
nos. Las sales representativas de fosfatos orgánicos  
20 ácidos que pueden ser utilizadas como dispersantes son  
las siguientes: (1) sales solubles en agua de amonio y  
de metales alcalinos de polioxietilennonilfenolfosfatos  
ácidos, por ejemplo, las que se encuentran en el mer-  
cado con las denominaciones de Gafac<sup>(R)</sup> LO-529, PE-510,  
25 RE-610, RS-610 y RS-710, que fabrica la General Ani-



1 line and Film Co.; (2) sales solubles en agua de amonio y de metales alcalinos de alquilfosfatos ácidos, por ejemplo las que existen en el mercado bajo el nombre de Zelec<sup>(R)</sup> NE de E.I. du Pont de Nemours; y (3)

5 sales solubles en agua de amonio y de metales alcalinos de fluoralquilfosfatos ácidos tales como Zonyl<sup>(R)</sup> S-13, introducida en el mercado por E.I. du Pont de Nemours and Company. Los fosfatos orgánicos ácidos son todos derivados del ácido fosfórico en los que el ácido está parcialmente esterificado por una porción orgánica conteniendo un grupo OH. De los fosfatos ácidos citados, el Gafac<sup>(R)</sup> IO-529 es suministrado en forma de sal sódica, mientras que el resto son suministrados como ésteres ácidos, cuyos hidrógenos ácidos residuales son después neutralizados hasta un pH de 7 aproximadamente por los hidróxidos de amonio o de metales alcalinos para formar los agentes dispersantes indicados en (1), (2) y (3). De todos los agentes dispersantes antes citados, se ha encontrado que el fosfato trisódico es especialmente eficaz.

10

15

20

La cantidad de dispersante utilizada varía generalmente entre 0,02 y 5,0 partes en peso aproximadamente por 100 partes de nitrocelulosa y se ha encontrado que son especialmente eficaces de 0,03 a 0,5 partes de dispersante por 100 partes de nitrocelulosa. Una

25



1 cantidad demasiado pequeña de dispersante produce un  
ablandamiento y una coalescencia inadecuados de la  
nitrocelulosa fibrosa o una cantidad mayor de energía  
para la agitación, mientras que el uso de cantidades  
5 excesivas de dispersante da lugar a un producto densi-  
ficado que contiene una proporción importante de par-  
tículas muy finas que atraviesan un tamiz de 80 ma-  
llas. También se ha encontrado que si se utiliza ni-  
trocelulosa fibrosa de viscosidad más alta se requiere  
10 una cantidad algo menor de dispersante.

La temperatura no es crítica para el proceso  
de este invento y puede variar entre la temperatura  
ambiente y el punto de ebullición a la presión atmos-  
férica de la suspensión. Si el proceso se lleva a ca-  
15 bo a la temperatura de ebullición de la suspensión o  
en sus proximidades, es preferible emplear una vasija  
cerrada con condensador de reflujo para contener el  
disolvente activo y puede utilizarse efectivamente una  
relación disolvente/nitrocelulosa algo menor. Por otra  
20 parte, si el proceso se lleva a cabo a la temperatura  
ambiente o un poco más alta, se requiere una relación  
de disolvente a nitrocelulosa mayor. Se prefiere una  
temperatura de unos 50°C durante el hinchamiento y la  
coalescencia de la nitrocelulosa fibrosa y se prefiere  
25 sobre todo si la acetona es el disolvente activo uti-



1 lizado en la suspensión. La temperatura de la suspen-  
sión se aumenta a unos 100°C a la presión atmosférica  
durante la eliminación y recuperación del disolvente,  
mientras están endureciéndose las partículas de nitro-  
5 celulosa. En interés de la economía de operación, la  
calefacción se prosigue hasta que la suspensión está  
prácticamente exenta de disolvente, después de lo cual  
se separa la nitrocelulosa granulada de la suspensión  
acuosa.

10 La suspensión de nitrocelulosa debe ser agitada  
en el procedimiento de este invento pero se requiere  
menos energía que en los procedimientos de densifica-  
ción de la nitrocelulosa conocidos con anterioridad  
que no utilizan un dispersante. La agitación se mantie-  
15 ne en la suspensión acuosa desde el momento en que la  
nitrocelulosa fibrosa entra en contacto con el disol-  
vente hasta que las partículas de nitrocelulosa ablan-  
dada se han edurecido por separación del disolvente ac-  
tivo de la suspensión, por ejemplo por destilación. La  
20 agitación debe ser suficientemente intensa para mante-  
ner la nitrocelulosa dispersada en todo el líquido en  
cualquier momento.

25 Los detalles específicos de la operación del  
procedimiento no son críticos en el presente invento y  
pueden variar ampliamente, dependiendo del tipo y gra-



1 do de los materiales de partida utilizados y del tama  
ño y calidad de los gránulos de nitrocelulosa desea-  
dos. En general, sin embargo, se prefiere que la nitro  
celulosa fibrosa sea añadida a una mezcla fuertemente  
5 agitada de agua, disolvente activo y dispersante, a  
una temperatura de unos 50°C. El ablandamiento y la  
agregación de la nitrocelulosa fibrosa comienza casi  
inmediatamente y es completo al cabo de algunos minu-  
tos después de haber agregado a la suspensión la tota-  
10 lidad de la nitrocelulosa fibrosa. Se continúa agitan-  
do mientras se eleva la temperatura de la suspensión  
calentando la mezcla o haciendo pasar vapor de agua,  
para expulsar el disolvente activo que se condensa y  
recupera, después de lo cual puede interrumpirse la  
15 agitación. La nitrocelulosa granulada se separa de la  
suspensión acuosa por cualquier medio adecuado, por  
ejemplo permitiendo que la nitrocelulosa granulada es-  
curra libremente o por filtración, centrifugación o  
similares. El material granulado humedecido con agua  
20 se lava con agua limpia a temperaturas normales y des-  
pués, si se desea, puede ser tamizado en húmedo o cla-  
sificado de otra forma para separar las partículas de-  
susadamente grandes o pequeñas que no se desean en el  
producto. El producto humedecido con agua puede ser  
25 embalado fácilmente para su envío a pesos netos por



169

1           paquete considerablemente superiores a los conseguidos  
por compresión de las fibras de celulosa habituales.

          Otros procedimientos alternativos posibles son,  
por ejemplo, agitar primero la nitrocelulosa fibrosa  
5           en agua que contenga el dispersante y después agregar  
el disolvente activo a la suspensión y a continuación  
realizar el procedimiento en la forma antes descrita.

          En otra alternativa, la suspensión fuertemente  
agitada de nitrocelulosa ablandada en la mezcla de  
10          agua, acetona y dispersante se diluye mediante la adi-  
ción gradual de una cantidad importante de agua, des-  
pués de lo cual los agregados de nitrocelulosa se en-  
durecen en forma de partículas lisas y densas que pue-  
den ser separadas de la suspensión, lavadas y procesa-  
das en la forma antes indicada. Este procedimiento es  
15          generalmente menos adecuado porque se pierde disolven-  
te activo si el líquido se despreceia después de la se-  
paración de la nitrocelulosa granular o bien, para re-  
cuperar el disolvente activo y ser utilizado de nuevo,  
debe ser destilado un volumen de líquido mucho mayor  
20          que en el caso de la práctica preferida del procedimien-  
to del invento.

          La nitrocelulosa obtenida por el procedimiento  
de este invento se encuentra en forma de partículas  
25          densas que fluyen libremente, generalmente de forma



1 lisa y redondeada, aunque no necesariamente de forma  
esférica y exenta de nitrocelulosa fibrosa. El tama-  
ño de partícula y la densidad de la nitrocelulosa gra-  
nulado variará con los tipos y proporciones de disol-  
5 ventos y de nitrocelulosa empleados en el procedimien-  
to de este invento, así como con las restantes varia-  
bles del proceso antes indicadas. No obstante, en ge-  
neral, la nitrocelulosa producida tendrá una densi-  
dad aparente en seco comprendida aproximadamente entre  
10 33 y 51 libras/pie<sup>3</sup> (0,53-0,82 g/ml) y un tamaño de  
partícula tal que no más del 20 % de las partículas  
quedan fuera del intervalo de tamaños representados  
por los tamices 3 a 80 mallas, de las normas estado-  
unidenses.

15 Los siguientes ejemplos específicos ilustran  
el procedimiento de este invento.

#### EJEMPLO 1

En este ejemplo se utiliza una nitrocelulosa  
del tipo de laca "1/2 segundos", conteniendo 11,8-  
20 12,2 % de nitrógeno y con una viscosidad de unos 14  
segundos (bola de aluminio) a una concentración del  
20 % en la solución normal de ensayo (grado HB-14).  
La nitrocelulosa fibrosa humedecida con agua y estabi-  
lizada (100 g de peso seco) se agrega con agitación a  
25 una mezcla conteniendo 70 g de acetona, 0,08 g de



1  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  y agua adicional, siendo el contenido total  
de agua de la mezcla combinada de 130 g. La tempera-  
tura de la mezcla es de 50°C. La suspensión se agita  
con un agitador del tipo de paletas en hélice, impu-  
5 sado por un motor Gast Air. Se obtiene una dispersión  
uniforme de la nitrocelulosa a una velocidad del mo-  
tor de 850 rpm, empleando una presión de aire de 20  
psig (1,4 kg/cm<sup>2</sup> absolutos). Esta suspensión contiene  
33,3 % de nitrocelulosa. EL hinchamiento y la coales-  
10 cencia de la nitrocelulosa fibrosa comienzan inmedia-  
tamente. Se continúa agitando mientras se calienta la  
mezcla por inyección de vapor directo hasta que la  
acetona es arrastrada de la suspensión agitada. Duran-  
te este periodo de arrastre del disolvente, se comple-  
15 ta la densificación de la nitrocelulosa. La nitrocelu-  
losa granulada se separa del líquido residual por cen-  
trifugación (contenido total en productos volátiles,  
alrededor del 30 %); después se lava dos veces suspen-  
diéndola en isopropanol (2/1 de isopropanol/nitrocelu-  
20 losa) para obtener una nitrocelulosa granulada humede-  
cida con isopropanol conteniendo alrededor de 5 par-  
tes de agua por 100 partes de nitrocelulosa seca. Des-  
pués de secar, toda la nitrocelulosa granulada pasa a  
través de un tamiz con aperturas de 1/8" (3,1 mm) flu-  
25 ye muy fácilmente, está exenta de nitrocelulosa fibro



1 sa y tiene una densidad aparente de unas 45 libras/  
pie<sup>3</sup> (0,72 g/cc).

EJEMPLO 2

5 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1, con  
la excepción de que se omiten los 0,08 g de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.  
La velocidad del motor requerida para obtener un gra  
do comparable de dispersión es de 1650 rpm, emplean-  
do una presión de aire de 65 psig (4,6 kg/cm<sup>2</sup>).

EJEMPLO 3

10 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1,  
con la excepción de que no se agrega dispersante a la  
solución de agua y acetona antes de añadir la nitro-  
celulosa. La conversión de nitrocelulosa fibrosa en  
nitrocelulosa granulada se reduce notablemente, estan-  
do constituido el producto por 56 % de nitrocelulosa  
15 granulada que pasa el tamiz de 3 mallas y queda sobre  
el de 10 y el resto (44 %) permanece en forma fibro-  
sa. La mezcla tiene una densidad aparente de unas 29  
libras/pie<sup>3</sup> (0,46 g/cc).

EJEMPLOS 4 a 29

20 Se repite el procedimiento del Ejemplo 1  
utilizando como dispersante una o más entre diversas  
bases monobásicas y sales de ácidos polibásicos, cu-  
yos ácidos polibásicos tienen una constante de prime  
25 ra disociación inferior a  $2 \times 10^{-1}$ , formadas por



1            reacción de 1 mol de cualquiera de dichos ácidos con  
             más de un equivalente de una base seleccionada entre  
             hidróxido amónico e hidróxidos de metales alcalinos.  
             Los resultados están indicados en la Tabla I. En todos  
5            estos ejemplos, la temperatura inicial de la suspen-  
             sión es alrededor de 50°C.

10

15

20

25



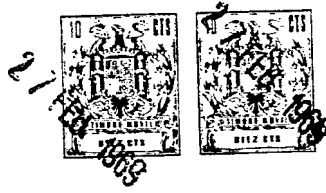
TABLA I

Ej.	Agua total partes	Acetona partes	Dispersante Composición	Partes	Nitrocelulosa (100 partes)/tipo*	Nitrocelulosa densificada		Fibra	
						Densidad lb/pie <sup>3</sup> (g/cc)	Tamaño de partícula - % sobre mallas de 1/8" (3,2 mm)		
4	130	70	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
5	130	70	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,09	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
6	130	70	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
7	130	70	Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0,20	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
8	130	70	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	0,40	HB-14	43,1 (0,69)	8	92	0
9	130	70	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
10	130	70	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
11	130	70	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
12	130	70	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,025	HB-14	40,6 (0,65)	0	100	0
13	130	70	Na <sub>2</sub> oxalato	0,02	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
14	130	70	Na <sub>3</sub> citrato	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
15	130	70	Na <sub>2</sub> H citrato	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
16	130	70	Na <sub>2</sub> tartrato	0,20	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
17	130	70	Na <sub>2</sub> azelato	0,30	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
18	130	70	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,10	HB-14	41,9 (0,67)	0	100	0
19	130	70	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05	HB-14	41,2 (0,66)	10	90	0
20	130	70	K <sub>2</sub> oxalato	0,2	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
21	130	70	K <sub>2</sub> ftalato	0,3	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
22	125	50	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,35	LG-12	47,5 (0,76)	0	100	0
23	120	90	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,08	HA-5	51,8 (0,83)	0	100	0
24	100	100	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	HA-100	44,3 (0,71)	0	100	0

1

TABLA I

	Ej.	Agua total partes	Acetona partes	Dispersante		Nitrocelulosa (100 partes) tipo <sup>o</sup>	Nitro	
				Composición	Partes		Densidad lb/pie <sup>3</sup> (g/cc)	s l
5	4	130	70	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	
	5	130	70	Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,09	HB-14	43,7 (0,70)	
	6	130	70	Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	
	7	130	70	Na <sub>6</sub> P <sub>4</sub> O <sub>13</sub>	0,20	HB-14	43,7 (0,70)	
	8	130	70	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	0,40	HB-14	43,1 (0,69)	
10	9	130	70	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	
	10	130	70	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,12	HB-14	43,7 (0,70)	
	11	130	70	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	
	12	130	70	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,025	HB-14	40,6 (0,65)	
	13	130	70	Na <sub>2</sub> oxalato	0,02	HB-14	43,7 (0,70)	
15	14	130	70	Na <sub>3</sub> citrato	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	
	15	130	70	Na <sub>2</sub> H citrato	0,10	HB-14	43,7 (0,70)	
	16	130	70	Na <sub>2</sub> tartrato	0,20	HB-14	43,7 (0,70)	
	17	130	70	Na <sub>2</sub> azelato	0,30	HB-14	43,7 (0,70)	
	18	130	70	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,10	HB-14	41,9 (0,67)	
20	19	130	70	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,05	HB-14	41,2 (0,66)	
	20	130	70	K <sub>2</sub> oxalato	0,2	HB-14	43,7 (0,70)	
	21	130	70	K <sub>2</sub> ftalato	0,3	HB-14	43,7 (0,70)	
	22	125	50	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,35	LC-12	47,5 (0,76)	
	23	120	90	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,08	HA-5	51,8 (0,83)	
25	24	100	100	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	HA-100	44,3 (0,71)	



ABLA I

celu- (100 s)tipo <sup>o</sup>	Nitrocelulosa densificada		Fibra	
	Densidad lb/pie <sup>3</sup> (g/cc)	Tamaño de partícula - %		
		sobre mallas de 1/8" (3,2 mm)		a través de mallas de 1/8" (3,2 mm)
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,1 (0,69)	8	92	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	40,6 (0,65)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	41,9 (0,67)	0	100	0
4	41,2 (0,66)	10	90	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
4	43,7 (0,70)	0	100	0
2	47,5 (0,76)	0	100	0
	51,8 (0,83)	0	100	0
00	44,3 (0,71)	0	100	0



27 FEB 1969

TABLA I (continuación)

Ej.	Agua total partes	Acetona partes	Dispersante		Nitrocelulosa (100 partes tipo <sup>o</sup> )	Nitrocelulosa densificada	Fibra		
			Composición	Partes					
					Densidad lib/pie <sup>3</sup> (g/cc)	Tamaño de partícula - % sobre mallas de 1/8" (3,2 mm)			
5	127	127	Na <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	Pyro	41,2 (0,66)	0	100	0
	130	70	LiOH	0,05	HB-14	41,9 (0,67)	0	100	0
	130	70	NaOH	0,08	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
	130	70	KOH	0,08	HB-14	43,7 (0,70)	0	100	0
	130	70	NH <sub>4</sub> OH <sup>oo</sup>	0,10	HB-14	42,0 (0,67)	0	100	0

10

<sup>oo</sup> NH<sub>3</sub> al 28 %  
<sup>o</sup> Grado HB-14 (ver Ejemplo 1)  
 Grado LO-12 Grado de baja viscosidad, bajo en nitrógeno  
 Grado HA-5 Grado de alta viscosidad, alto en nitrógeno  
 Grado HA-100 Grado de viscosidad mayor, alto en nitrógeno  
 Grado Pyro N 12,6 %, para un polvo sin humos.

15

20

25

30

TABLA I (continuación)

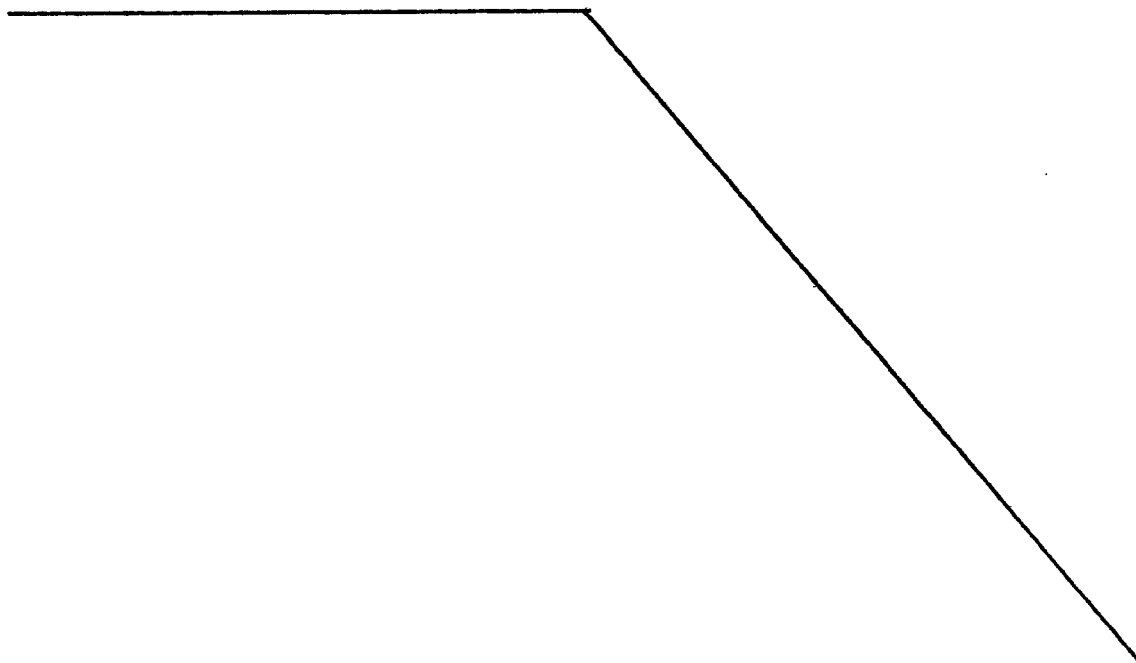
1

<u>Ej.</u>	<u>Agua total partes</u>	<u>Acetona partes</u>	<u>Dispersante</u>		<u>Nitrocelulosa (100 partes) tipo*</u>	<u>Nitro</u>	
			<u>Composición</u>	<u>Partes</u>		<u>Densidad lib/pie<sup>3</sup> (g/cc)</u>	
5	25	127	127	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,03	Pyro	41,2 (0,66)
	26	130	70	LiOH	0,05	HB-14	41,9 (0,67)
	27	130	70	NaOH	0,08	HB-14	43,7 (0,70)
	28	130	70	KOH	0,08	HB-14	43,7 (0,70)
	29	130	70	NH <sub>4</sub> OH**	0,10	HB-14	42,0 (0,67)

10

\*\* NH<sub>3</sub> al 28 %  
 \* Grado HB-14 (ver Ejemplo 1)  
 Grado LC-12 Grado de baja viscosidad, bajo en nitrógeno  
 Grado HA-5 Grado de alta viscosidad, alto en nitrógeno  
 Grado HA-100 Grado de viscosidad mayor, alto en nitrógeno  
 Grado Pyro N 12,6 %, para un polvo sin humos.

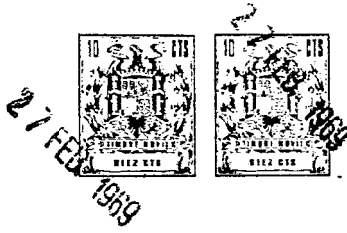
15



20

25

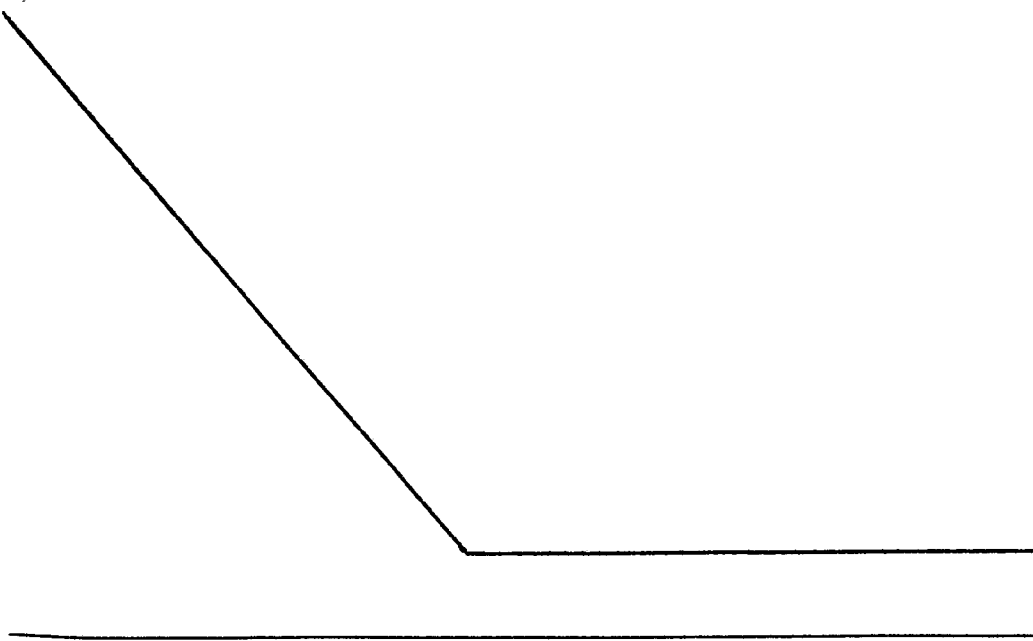
30



I (continuación)

Nitrocelulosa 100 par tipo*	Nitrocelulosa densificada		Fibra
	Densidad lib/pie <sup>3</sup> (g/cc)	Tamaño de partícula - % sobre mallas de 1/8" (3,2 mm) a través de mallas de 1/8" (3,2 mm)	
0	41,2 (0,66)	0 100	0
-14	41,9 (0,67)	0 100	0
-14	43,7 (0,70)	0 100	0
-14	43,7 (0,70)	0 100	0
-14	42,0 (0,67)	0 100	0

1 nitrógeno  
1 nitrógeno  
en nitrógeno  
3.





1

EJEMPLO 30

Se repite el Ejemplo 1 con la excepción de que se utilizan 0,5 partes de Gafac<sup>(R)</sup> RE-610, neutralizado a pH 7 mediante NaOH, en lugar de 0,08 partes de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La nitrocelulosa granulada seca resultante tiene una densidad aparente de unas 45 libras/pie<sup>3</sup> (0,72 g/cc) y la distribución de tamaños de partícula, determinada por tamizado a través de tamices normales estadounidenses, es la siguiente:

10

A través de 3, sobre 10	41 %
A través de 10, sobre 40	48 %
A través de 40, sobre 80	6 %
A través de 80	5 %

15

EJEMPLO 31

Se repite el procedimiento del Ejemplo 30, empleando 100 partes de nitrocelulosa fibrosa HB-14, 60 partes de metil-etil-cetona, 125 partes de agua y 0,4 partes de Gafac<sup>(R)</sup> RE-610 neutralizado como emulsionante. La suspensión contiene 35,1 % de nitrocelulosa, la nitrocelulosa densificada granulada producida está exenta de fibras y tiene una densidad aparente de unas 45 libras/pie<sup>3</sup> (0,72 g/cc) y la siguiente distribución de tamaños de partícula:

25



1	+3, -10 mallas	24 %
	+10, -40 mallas	58 %
	+40, -80 mallas	10 %
	+80 mallas	8 %

5 EJEMPLO 32

Se repite el Ejemplo 31 pero omitiendo el dispersante (Gafac<sup>(R)</sup> RE-610). No se obtiene nitrocelulosa densificada granulada y la nitrocelulosa forma una masa con aspecto de goma en el medio líquido agitado.

10 EJEMPLO 33

Se repite el Ejemplo 31, con la excepción de que el Gafac<sup>(R)</sup> RE-610 no es neutralizado. No se obtiene nitrocelulosa granulada y la nitrocelulosa forma una masa con aspecto de goma en el medio líquido agitado.

15 EJEMPLO 34

Una mezcla de 125 partes de agua, 75 partes de acetato de etilo, 0,3 partes de Gafac<sup>(R)</sup> RE-610 neutralizado y 100 partes de nitrocelulosa fibrosa HB-14 (33,3 % de sólidos en el sistema), procesada como en el Ejemplo 1, da nitrocelulosa densificada granulada exenta de material fibroso, con una densidad aparente de unas 45 libras/pie<sup>3</sup> (0,72 g/cc) y la siguiente distribución de tamaños de partícula:

25	-3, +10 mallas	55,4 %
	-10, +40 mallas	37,6 %
	-40, +80 mallas	2,3 %
	-80 mallas	4,7 %



1

REIVINDICACIONES

5

1. Un procedimiento para la preparación de nitrocelulosa granulada que consiste en dispersar nitrocelulosa fibrosa en un medio acuoso que contiene un disolvente orgánico de la nitrocelulosa en cantidad suficiente para ablandar a la misma pero insuficiente para disolverla, en presencia de un dispersante, seguido de separación del disolvente del medio acuoso.

10

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el dispersante es un hidróxido de metal alcalino.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el dispersante es hidróxido sódico.

15

4. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el dispersante es hidróxido potásico.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 2, en el que el dispersante es hidróxido de litio.

6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el dispersante es hidróxido amónico.

20

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el dispersante es una sal soluble en agua de un ácido polibásico con una constante de primera disociación inferior a 0,2 y más de un equivalente por mol de ácido de un hidróxido, como el especificado en cualquiera de las Reivindicaciones 2 a 6.

25



- 1                    8. Un procedimiento según la Reivindicación 7,  
en el que el ácido es un fosfato.
9. Un procedimiento según la Reivindicación 8,  
en el que el dispersante es fosfato trisódico.
- 5                    10. Un procedimiento según la Reivindicación 8,  
en el que el dispersante es una sal de amonio o de metal  
alcalino de un fosfato orgánico.
11. Un procedimiento según la Reivindicación 10,  
en el que el dispersante es una sal soluble en agua de  
10 un polioxietilennonilfenolfosfato ácido.
12. Un procedimiento según la Reivindicación 10,  
en el que el dispersante es una sal de un alquilfosfato  
ácido.
13. Un procedimiento según la Reivindicación 12,  
15 en el que el dispersante es una sal de un fluoralquil-  
fosfato ácido.
14. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que el dispersante  
se encuentra presente en el medio acuoso en una propor-  
20 ción del 0,02 % como mínimo, calculada sobre el peso de  
nitrocelulosa.
15. Un procedimiento según la Reivindicación 14,  
en el que el dispersante se encuentra presente en una  
proporción del 0,03 % como mínimo.
- 25                    16. Un procedimiento según cualquiera de las



1 precedentes Reivindicaciones, en el que el dispersante  
se encuentra presente en el medio acuoso en una propor-  
ción de hasta el 5 %, calculado sobre el peso de la ni-  
trocelulosa.

5 17. Un procedimiento según la Reivindicación 16,  
en el que el dispersante se encuentra presente en una  
proporción de hasta 0,05 %.

10 18. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que la cantidad de  
agua en el medio acuoso es por lo menos igual al peso  
de nitrocelulosa fibrosa.

15 19. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que la cantidad de  
agua en el medio acuoso es de hasta nueve veces el peso  
de la nitrocelulosa fibrosa.

20 20. Un procedimiento según la Reivindicación 19,  
en el que la cantidad de agua es hasta dos veces el pe-  
so de la nitrocelulosa fibrosa.

20 21. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que la nitrocelulo-  
sa se encuentra presente en una proporción de 30 a 35 %  
del peso del medio acuoso.

25 22. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que el disolvente se  
separa de la dispersión acuosa por destilación.



1                   23. Un procedimiento según la Reivindicación 22,  
en el que el disolvente se separa de la dispersión acuosa  
por arrastre de vapor.

5                   24. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que el disolvente es  
un acetato de alquilo inferior.

25. Un procedimiento según la Reivindicación 24,  
en el que el disolvente es acetato de etilo.

10                   26. Un procedimiento según cualquiera de las  
Reivindicaciones 1 a 22, en el que el disolvente es una  
cetona que tiene un punto de ebullición de hasta 100°C o  
es destilable por arrastre de vapor hasta dicha tempera-  
tura.

15                   27. Un procedimiento según la Reivindicación 26,  
en el que el disolvente es acetona.

28. Un procedimiento según la Reivindicación 26,  
en el que el disolvente es metil-etil-cetona.

20                   29. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que el disolvente  
se encuentra presente en el medio acuoso en una propor-  
ción de 0,6 partes como mínimo por parte en peso de nitro-  
celulosa fibrosa.

25                   30. Un procedimiento según cualquiera de las  
precedentes Reivindicaciones, en el que el disolvente se  
encuentra presente en el medio acuoso en una proporción



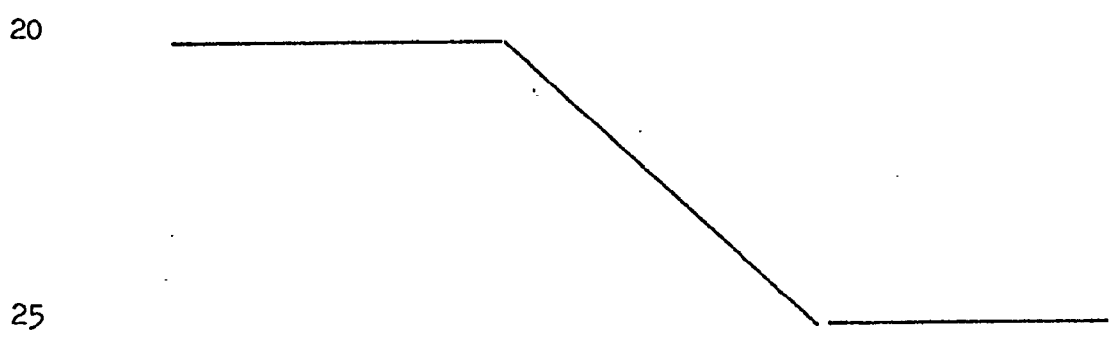
1 de hasta tres partes por parte en peso de nitrocelulosa -  
fibrosa.

5 31. Un procedimiento según la Reivindicación 30,  
en el que el disolvente se encuentra presente en la pro--  
porción de hasta una parte por parte en peso de nitrocelu  
losa fibrosa.

10 32. Un procedimiento según la Reivindicación 31,  
en el que el disolvente se encuentra presente en la pro--  
porción de hasta 0,8 partes por parte en peso de nitroce-  
lulosa fibrosa.

15 33. Un procedimiento para la preparación de ni-  
trocelulosa granulada por formación de una suspensión ---  
acuosa de nitrocelulosa, disolvente orgánico y dispersan-  
te, seguido de separación del disolvente, prácticamente -  
como el descrito con anterioridad.

20 34. Se reivindica por último, como objeto sobre -  
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici  
ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE NITROCELULO-  
SA GRANULADA".





1                    Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria, que consta de treinta y una páginas me-  
canografiadas.

Madrid, 27 de febrero de 1.969

BERNARDO UNGRIA

P.P.

*[Handwritten signature]*

5

10

15

20

25