

387110



1971

En 81, c 085 // c 09D

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

### PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: ETAT FRANCAIS représenté par le Ministère d'Etat chargé de la Défense Nationale, Délégation Ministérielle pour l'Armement (DIRECTION DES POUDRES).

RESIDENCIA: 12 Quai Henri IV, PARIS 4e, Francia,

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO DE REPARACION DE

GRANULOS SECOS DE NITROCELULOSA"

Prioridad: Patente francesa n.º 70.00350 del 9.1.70

MGS.-

-1-

POOR  
QUALITY



ENE 1971

1 Las nitrocelulosas industriales se emplean para mo-  
dificar las características mecánicas y las propiedades de  
secado de los barnices de poliuretano.

5 Hasta la fecha, nunca han sido suministradas en es-  
tado seco, estado en el que poseen propiedades detonantes,  
sino siempre asociadas a un alcohol o a un plastificante.

10 Sin embargo, estos últimos compuestos son extraordi-  
nariamente molestos en la fabricación de barnices de poli-  
uretano y deben ser eliminados de la nitrocelulosa antes del  
empleo de esta última. En efecto, los alcoholes monofunciona-  
les reaccionan sobre las agrupaciones isocianato e impiden  
la reticulación de estos barnices, mientras que los plasti-  
ficantes presentan una gran tendencia a la exudación.

15 Por lo tanto, la invención tiene por objeto una ni-  
trocelulosa industrial útil principalmente para la fabrica-  
ción de barnices de poliuretano, estando presentada esta ni-  
trocelulosa en forma de gránulos secos, flegmatizados para  
el transporte y la manipulación mediante un poliol que pue-  
de entrar en la composición de los barnices de poliuretano.

20 En la preparación de estos gránulos se pueden utili-  
zar todos los tipos de nitrocelulosa industrial. Según el  
índice de hidroxilo buscado en el producto acabado, se podrá  
utilizar una nitrocelulosa llamada soluble en alcohol o del  
tipo A o una nitrocelulosa conteniendo pocas agrupaciones  
25 hidroxilo libres y, por lo tanto, soluble en los ésteres o  
del tipo B. A este efecto, se pueden emplear las nitrocelu-  
losas del tipo CA.4A y CA.4E o cualquier otra nitrocelulosa  
cuya proporción de nitrógeno sea próxima a 11 para las nitro-  
celulosas solubles en alcohol o a 12 para las nitrocelulosas  
30 solubles en los ésteres, lo que corresponde a unos grados de



1 sustitución de 1,95 para el CA.4A y alrededor de 2,25 para  
el CA.4E. Para cada uno de estos tipos de nitrocelulosa, el  
grado de polimerización puede llegar hasta 600 aproximada-  
mente. La elección se realizará en función de las propieda-  
5 des mecánicas deseadas.

En esta preparación pueden entrar diversos grados de  
viscosidad de nitrocelulosa. La elección está condicionada  
por las propiedades físicas y mecánicas que se desea obte-  
ner en los productos acabados. Las nitrocelulosas del tipo  
10 de pequeña viscosidad pueden conducir a productos más duros  
que las nitrocelulosas del tipo de viscosidad elevada.

Los polioles están seleccionados entre el grupo for-  
mado por los polioxialquilenglicoles y principalmente los  
polioxipropilenglicoles de un peso molecular de 800 a 3000  
15 y más, los poliésteres y los poliéteres que contienen gru-  
pos hidroxilo libres susceptibles de reaccionar con los iso-  
cianatos, como por ejemplo el poliazelato de neopentilglicol  
y el poliadipato de etilenglicol. Son utilizados en la pro-  
porción de 10 a 30 % en peso de poliol con respecto a la ni-  
trocelulosa y preferiblemente del 15 al 25 % en peso.  
20

La invención se refiere igualmente a un procedimiento  
de preparación de los gránulos secos de nitrocelulosa del  
tipo descrito, según el cual se ponen en contacto:

a) una solución de poliol en un disolvente común al  
25 poliol y a la nitrocelulosa con

b) una dispersión de nitrocelulosa en una mezcla de  
agua y de dicho disolvente común, eventualmente en presen-  
cia de un coloide protector, a razón de 10 a 30 % en peso  
aproximadamente de poliol con respecto a la nitrocelulosa,  
30 preferiblemente de 15 a 25 %, y después se recuperan los



JUNE 1971

1 gránulos de nitrocelulosa, conteniendo el poliol, así formado.

5 Los coloides protectores son seleccionados en función del tamaño de los gránulos deseados. Así, los alcoholes polivinílicos conducen a gránulos más finos que las carboximetilcelulosas y la metilcelulosa. Estos coloides protectores deben ser solubles en el agua.

10 Es igualmente deseable que el coloide protector sea agregado en el momento óptimo del proceso. Por ejemplo, una introducción del coloide con los disolventes supone la producción de partículas relativamente más finas. Así, la introducción del coloide al mismo tiempo que el disolvente de la nitrocelulosa conduce a unos granos de los cuales el 92 %  
15 tienen un grosor inferior o igual a 200 micras, mientras que la introducción del coloide 15 minutos después de la introducción del disolvente de la nitrocelulosa conduce a unos granos de los cuales solamente el 70 % tienen un grosor inferior o igual a 200 micras.

20 La cantidad de coloide a utilizar puede variar entre 0,1 y 3 % en peso de coloide con respecto a la nitrocelulosa empleada.

25 Se puede emplear cualquier disolvente orgánico líquido de la nitrocelulosa y en cantidad suficiente para obtener una verdadera dispersión de la nitrocelulosa. Los disolventes preferidos son los que tienen un punto de ebullición inferior al del agua o dan un azeótropo que posee esta propiedad. La lista de los disolventes no es limitativa y, a título de ejemplo, podemos citar: acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona, etc.  
30



1971

1            Los ejemplos que siguen se dan para ilustrar la invención sin limitar su alcance.

EJEMPLO 1

5            En un reactor esférico de vidrio, de 4 litros de capacidad, se introducen 400 g (en peso seco) de nitrocelulosa de pequeña viscosidad tipo CA.4E.24, previamente humedecida con agua. Se agregan 1760 g de agua, incluyendo igualmente este peso el agua de humedecimiento del copo nitrocelulósico.

10           Se añaden 900 g de acetato de etilo y se homogeneiza la mezcla antes de agregar 100 g de polipropilenglicol (peso molecular 2010) diluido en 180 g de acetato de etilo. Después de un cuarto de hora de agitación a 20°C, se introducen 5,6 g de carboximetilcelulosa previamente disuelta en 200 cm<sup>3</sup> de agua caliente. Se calienta al baño maría con agitación y, después de un cuarto de hora, la temperatura del baño es de 85°C aproximadamente y comienza la destilación del azeótropo acetato de etilo-agua.

15           El azeótropo destila a 72°C. Se prosigue la destilación hasta 89°C y se enfría con agitación hasta 50°C. Los gránulos se filtran sobre vidrio fritado de porosidad n° 1. Se lavan y se secan en estufa a 85°C. Después de unas 12 horas de secado, el grado de humedad de los gránulos es de 0,8 % aproximadamente. El grado de humedad puede ser disminuido hasta los alrededores de 0,1 % mediante un secado de 4 horas bajo un vacío de 4 torr aproximadamente. Rendimiento: 95 %, la mitad de los granos (en peso) tiene un grosor inferior a 200 micras.

EJEMPLO 2

20           Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,

30



1 pero utilizando como coloide protector, en lugar de carbo-  
ximetilcelulosa, un alcohol polivinílico de viscosidad me-  
dia (su solución acuosa al 4 % en peso a 20°C tiene una  
5 viscosidad de 25 centipoises) poseyendo un índice de éster  
de 100 (Rhodovid 25/100 M) y como poliol el polipropilen-  
glicol de peso molecular 1000 aproximadamente. Las canti-  
dades de productos utilizadas y el desarrollo de la opera-  
ción son idénticos a los del Ejemplo 1. Los gránulos obte-  
nidos son particularmente finos. Alrededor de la mitad pre-  
sentan un diámetro inferior a 200 micras. Rendimiento:  
10 98,6 %.

#### EJEMPLO 3

En un reactor esférico de vidrio, de 4 litros, se in-  
troducen 400 g (en peso seco) de copos nitrocelulósicos de  
15 baja viscosidad tipo CA.4E.24, previamente humedecida con  
agua. Se agregan 1760 g de agua, incluyendo este peso el  
agua de humedecimiento de los copos nitrocelulósicos. Se aña-  
den 900 g de acetato de isopropilo. Se homogeneiza antes  
de la introducción de 100 g de polipropilenglicol (peso mo-  
20 lecular 1010) diluido en 180 g de acetato de isopropilo.  
Después de un cuarto de hora de agitación a 20°C, se intro-  
ducen 5,6 g de metilcelulosa previamente disuelta en 200 cm<sup>3</sup>  
de agua caliente. Se calienta al baño maría con agitación  
y la destilación del azeótropo tiene lugar a 78°C. Se pro-  
sigue la destilación hasta 92°C y se enfría continuando la  
25 agitación. Los gránulos se filtran, se lavan y se secan en  
estufa a 85°C. Grosor de los granos: 26 %  $\geq$  1 mm  
68 %  $\geq$  200 micras.

#### EJEMPLO 4

30 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 3,



1 pero sustituyendo la nitrocelulosa tipo CA.4E.24 por nitro-  
celulosa de gran viscosidad tipo CA.4A.105. En esta opera-  
ción, la agitación es mucho más intensa. En este ejemplo,  
la agitación es del orden de 700 vueltas por minuto mientras  
5 que sólo es de 400 vueltas en los otros ejemplos. El coloide  
empleado es la carboximetilcelulosa; el disolvente, el ace-  
tato de etilo y el poliol, el polipropilenglicol 1010. Se  
observan numerosos aglomerados. El grosor del 52 % de los  
granos es superior a 1 mm mientras que solamente el 1 % de  
10 los granos tiene un grosor inferior a 200 micras.

#### EJEMPLO 5

En un reactor cilíndrico de vidrio, de 2 litros de  
capacidad, se introducen 200 g (en peso seco) de nitrocelu-  
losa CA.4E.24 en copos, previamente humedecida con agua. Se  
15 agregan 880 g de agua, incluyendo este peso el agua de hume-  
decimiento de los copos de nitrocelulosa. Se añaden 450 g de  
acetato de etilo y se homogeneiza antes de la introducción  
de 100 g de poliazelato de neopentilglicol, de peso molecu-  
lar 2000, diluido en 90 g de acetato de etilo. Después de  
20 un cuarto de hora de agitación a 20°C, se introducen 2,8 g  
de carboximetilcelulosa previamente disuelta en 100 cm<sup>3</sup> de  
agua caliente. Se calienta al baño maría con agitación. La  
destilación del azeótropo se produce a 72°C a la presión  
atmosférica. Se prosigue la destilación y se continúa agitan-  
do. Los gránulos se filtran, se lavan y se secan en estufa  
25 a 85°C y después a vacío durante 3 horas. Rendimiento: 98 %.  
Grosor de los granos: 73 % > 200 micras

43 % = 200 micras.

#### EJEMPLO 6

30 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 5,



1 a excepción de que el poliol utilizado es un poliéster media-  
namente ramificado a base de ácido adípico, triol y butilen-  
glicol, tipo Desmophene 1100. Se obtienen gránulos de muy  
buen aspecto con un rendimiento del 97,9 %.

5 Grosor de los granos: 70 %  $\leq$  400 micras

1 %  $>$  1 mm

10 El procedimiento de la invención, como acabamos de  
ilustrar, es especialmente interesante porque no requiere  
la evaporación del disolvente. De esta forma es más indus-  
trial porque permite evitar etapas a veces onerosas en la  
sucesión de operaciones que conducen a una nitrocelulosa  
industrial presentada en forma de gránulos secos.

15 Los gránulos celulósicos obtenidos de acuerdo con la  
invención tienen numerosas aplicaciones y especialmente las  
ya conocidas de los gránulos conocidos de nitrocelulosa;  
sus características de finura y homogeneidad los hacen, no  
obstante, especialmente interesantes y pueden entrar prin-  
cipalmente en la fabricación de numerosos poliuretanos uti-  
lizados en películas, barnices, revestimientos de suelos,  
20 embalajes, barnices sobre vidrio, tintas diversas, etc.

Entre las numerosas aplicaciones posibles, se puede  
citar la fabricación de barnices para madera o metales; por  
ejemplo, se obtiene un excelente barníz para madera a par-  
tir de gránulos de polipropilenglicol de peso molecular  
2000 y nitrocelulosa CA.4E.24 del Ejemplo 1.  
25

A este efecto, se prepara un colodión conteniendo  
80 g de gránulos de nitrocelulosa y 512 g de acetato de bu-  
tilo.

30 Se agregan 48 g de polipropilenglicol de peso mole-  
cular 2000 de forma que se obtiene una relación nitrocelu-



1 losa/poliol igual a 1/1.

Se añaden 1,3 g de un reticulante trifuncional, como el trimetilolpropano.

5 Se termina la preparación del barniz agregando con agitación 116 g de poli-isocianato "Desmodur N 75", en presencia de 0,1 g de octoato estannoso. La mezcla puede ser diluída para ser aplicada a pistola.

10 La duración en el bote de una mezcla de este tipo es de 2 horas aproximadamente. Después de la aplicación, la capa de barniz obtenida es brillante y muy dura. Los barnices mixtos nitrocelulosa-poliuretano presentan unos tiempos de secado más cortos que los barnices de poliuretano. También se pueden obtener, a partir de preparaciones similares, películas translúcidas que pueden servir para numerosas aplicaciones (embalajes, etc).

15 Por ejemplo, utilizando la preparación anterior, se ha obtenido una película de 220 micras de espesor, con una resistencia a la tracción del orden de  $3,6 \text{ kg/mm}^2$ , un alargamiento a la ruptura de 23 % aproximadamente y una prueba de doble pliegue de 10.

Las películas obtenidas tienen una excelente resistencia a los disolventes orgánicos, especialmente a la acetona.

25 También poseen una resistencia muy buena a la abrasión.

Resisten también a las soluciones básicas concentradas (sosa cáustica, por ejemplo).

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

30



1971

REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
15  
20  
25

1. Un procedimiento de preparación de gránulos secos de nitrocelulosa, útiles principalmente para la fabricación de barnices de poliuretano, caracterizado por poner en contacto (a) una solución de un poliol seleccionado entre el grupo formado por los polioxialquilenglicoles y principalmente los polioxipropilenglicoles de un peso molecular de 800 a 3000 y más, los poliésteres y los poliéteres que contienen grupos hidroxilo libres susceptibles de reaccionar con los isocianatos en un disolvente común al poliol y a la nitrocelulosa, con (b) una dispersión de nitrocelulosa en una mezcla de agua y dicho disolvente común, eventualmente en presencia de un coloide protector, a razón de 10 a 30 % en peso aproximadamente de poliol con respecto a la nitrocelulosa, preferiblemente de 15 a 25 % en peso, y después recuperar las gránulos de nitrocelulosa, conteniendo el poliol, así formados.

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el coloide protector es el alcohol polivinílico, la carboximetilcelulosa o la metilcelulosa, utilizado a razón de 0,1 a 3 % en peso con respecto a la nitrocelulosa.

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, caracterizado porque el disolvente está seleccionado entre el grupo formado por acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, metil-etil-cetona y metil-propil-cetona.

4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:

"UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE GRANULOS SECOS DE NITROCELULOSA".



1971

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de once páginas me canografiadas.

5

Madrid, 8 enero 1.971

BERNARDO UNGRIA

P.P.

Handwritten signature of Bernardo Ungria.

10

15

20

25

30

Handwritten signature or mark at the bottom left of the page.