

Int. Cl.:

24 MAR



401156

401190

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
CLASE \_\_\_\_\_

# MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un...

## UN PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

SOLICITANTE: ETAT FRANCAIS représenté par le Ministre d'Etat chargé de la Défense Nationale, Délégation Ministérielle pour l'Armement (DIRECTION DES POUDRES)  
RESIDENCIA: 12, quai Henri IV, PARIS 4e, Francia

ENUNCIADO: MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL No. 387.110 por: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE GRANULOS SECOS DE NITROCELULOSA

Prioridad: Patente ..... n.º ..... del .....

AM.

401156

24



1

Esta adición se refiere a nitrocelulosas industriales flegmatizadas por un poliol del tipo descrito en la patente principal.

5

Más especialmente, tiene por objeto una forma nueva de presentación de estas nitrocelulosas industriales, en escamas, comúnmente denominadas "chips".

Igualmente tiene por objeto un nuevo procedimiento de preparación de estas nitrocelulosas industriales.

10

El procedimiento descrito en la patente principal consiste en poner en contacto (a) una solución de un poliol seleccionado entre el grupo formado por polioxialquilenglicoles y principalmente polioxipropilenglicoles de un peso molecular comprendido entre 800 y 3000 y más, conteniendo los poliésteres y los poliéteres 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 de dicho disolvente común, en presencia de un coloide protector, a razón de aproximadamente 10 a 30 % en peso, preferiblemente de 15 a 25 % en peso, de poliol con respecto a la nitrocelulosa y después recuperar los gránulos de nitrocelulosa así formados conteniendo el poliol.

15

20

25

30

Sin embargo, este procedimiento, aplicable a todos los tipos corrientes de nitrocelulosas, ha resultado más difícil de poner en práctica con los tipos de nitrocelulosa de grado de polimerización elevado y, además, a medida que aumenta la viscosidad, necesita la utilización, para la granulación, de proporciones de disolventes cada vez más elevadas, lo que presenta inconvenientes tanto en el plano del rendimiento industrial como en el plano de la calidad de los



401156

1 productos.

Por lo tanto, esta invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de nitrocelulosas industriales flegmatizadas por un poliol, que permite remediar este inconveniente.

5

Según la invención, se pone en contacto:

a) una suspensión acuosa de un poliol, preferiblemente en presencia de un emulgente, pero sin disolvente, con

10

b) una suspensión acuosa de fibras nitrocelulósicas, efectuándose la operación bajo intensa agitación y a continuación se procede a la recuperación del producto por filtración, escurrido, calandrado de conformación, secado y cortado en escamas.

15

Se pueden utilizar todos los tipos de nitrocelulosas industriales, es decir, tanto las nitrocelulosas con una proporción de nitrógeno próxima a 11, solubles en alcohol o de tipo A, como las nitrocelulosas con una proporción de nitrógeno próxima a 12, solubles en los ésteres o de tipo B. Pueden utilizarse todos los grados de viscosidad, estando condicionada la elección esencialmente por las propiedades físicas y mecánicas buscadas para los productos acabados. Las viscosidades bajas conducen a productos generalmente más duros y quebradizos que las viscosidades altas.

20

25

Los polioles son seleccionados entre el grupo formado por los polioxialquilenglicoles y principalmente los polioxipropilenglicoles de peso molecular de 400 a 4000 y más, conteniendo los poliésteres y los poliéteres grupos hidroxilo libres susceptibles de reaccionar con los grupos isocianato y conteniendo también los aceites de poliuretano grupos OH libres. Son incorporados en proporciones de 15 a

30

401156

- 4 -



1 40 % de polioliol con respecto a la nitrocelulosa y preferible  
mente en proporciones de 18 a 25 % en peso.

5 El emulgente puede ser del tipo no iónico, por  
ejemplo los condensados de óxido de etileno y nonilfenol o  
de óxido de etileno y alcohol graso, como el alcohol láuri-  
co o también de tipo aniónico, especialmente los alquilsul-  
fonatos y/o arilsulfonatos de sodio, pudiendo variar las  
cantidades a utilizar entre 1 y 5 % en peso con respecto al  
polioliol.

10 Según una variante de este procedimiento, se pone  
en contacto directamente una fibra escurrida de nitrocelulo-  
sa con un polioliol, por masticado en un aparato adecuado, se-  
guido de calandrado del producto obtenido para configurarlo.

15 En los dos casos, después de calandrar y triturar  
o cortar, se obtienen laminillas cuyo espesor final puede  
ser obtenido a voluntad, por regulación de la separación de  
los cilindros de la calandra durante la última pasada, den-  
tro de una gama de 0,1 mm a varios milímetros, en general  
de 1 a 1,5 mm y cuyas dimensiones son función del tratamien-  
to que se ha hecho sufrir a la materia calandrada, pudiendo  
20 consistir este tratamiento en una molturación mecánica, una  
trituration o un cortado sobre cortadora de rotor dentado,  
del tipo granulador, utilizado en la industria de los plás-  
ticos o por cortado mediante moleta y rotor de cuchilla del  
25 tipo cortadora de balistita.

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

#### EJEMPLO 1

30 En un recipiente cilíndrico de 50 litros de capa-  
cidad, conteniendo 370 g de Desmophen 1100 (poliéster a base

401156

- 5 -

24 MAR



1 de ácido adípico, triol y butilenglicol), se dispersan por  
agitación 15 g de Cemulsol N.P.T. 20, emulgente no iónico  
vendido por la firma Melles-Bezon. A continuación se agre-  
gan 400 g de agua bajo intensa agitación. Al cabo de 1/4 de  
5 hora se obtiene una emulsión lechosa espesa. Se transfiere  
rápidamente la emulsión a un reactor que contiene 1500 g de  
nitrocelulosa CA<sub>4</sub>E 40, suspendida por agitación durante 1/4  
de hora en 30 litros de agua; manteniendo una agitación muy  
intensa durante 30 minutos se eleva rápidamente la tempera-  
10 tura hasta 60°C. A continuación se deja enfriar bajo agita-  
ción hasta la temperatura ambiente. El producto obtenido se  
escurre sobre un filtro y la torta se calandra a 60° sobre  
una calandra cuyos cilindros están reglados a 4,5 mm de se-  
paración al principio para alcanzar 0,26 mm al cabo de cin-  
15 co pasadas. Después de diez pasadas, la placa obtenida tiene  
un espesor de 0,63 mm. La humedad residual es del 4 %. Se  
realiza un secado en estufa a 60°C durante 12 horas. El pro-  
ducto final se presenta en una placa de densidad 1,150 cuya  
proporción de humedad es de 0,4 % y la proporción de poli-  
20 ol es de 19 %.

La placa obtenida se coloca sobre una rejilla cuyo  
fondo está constituido por una tela metálica con una malla  
de 2,5 mm de lado, se aplasta con un pilón la placa contra  
esta tela y se recogen pequeñas escamas de las que alrededor  
25 del 90 % tienen unas dimensiones medias próximas a 2,5 mm y  
el 10 % se presenta en forma de polvos finos (dimensiones  
iguales o inferiores a 1 mm).

#### EJEMPLO 2

30 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo  
1, pero utilizando como emulgente 10 g de Polarol de Scheby



401156

1 (policondensado de óxido de etileno y alcohol láurico) y co-  
mo poliol el Pluracol P-2010 (poliéster de Kuhlmann con un  
peso molecular de 2000). Los otros productos utilizados y  
el desarrollo de las operaciones son idénticos a los del  
5 Ejemplo 1, excepto en que, después de la impregnación de la  
suspensión de nitrocelulosa por la emulsión, se deja madurar  
la mezcla durante 2 horas antes del calandrado. La torta ob-  
tenida es más homogénea y el calandrado es más sencillo que  
en el Ejemplo 1. Al cabo de seis pasadas en las mismas condi-  
10 ciones que en el Ejemplo 1, la placa obtenida está perfecta-  
mente ligada y su densidad es de 1,120.

La placa se pasa por un molino de martillos provis-  
to de una rejilla metálica con una dimensión de las mallas  
de 2 mm, recogándose laminillas de forma irregular con una  
15 dimensión media de 2 mm y conteniendo alrededor de 13 % de  
finos.

#### EJEMPLO 3

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo  
1, utilizando como poliol el Desmophen 1900 U de Bayer y una  
20 nitrocelulosa CA<sub>4</sub>E 90 para una cantidad de 1300 g. Al final  
del tratamiento se obtiene una placa con una densidad de  
1,055, que se corta en una cortadora de polvo balístico or-  
dinario en laminillas con unas dimensiones de 2 x 2 mm y un  
25 espesor de 0,8 mm. La proporción de poliol medida es de 21,3%.

#### EJEMPLO 4

Se reproduce el Ejemplo 1 pero partiendo de una ni-  
trocelulosa del tipo A y con un índice de viscosidad de 130,  
habiendo experimentado una pasada por la pila antes de la  
impregnación para dividir las fibras y permitir una mejor pe-  
30 netración de la emulsión de polioles. Aplicando a continua-

401156

- 7 -



1           ción el procedimiento tal como ha sido descrito en el Ejem-  
plo 1, se obtiene una materia con una densidad de 1,17 y un  
espesor de 750 micras.

5           Con esta placa se alimenta un granulador consti-  
tuido por un rotor de lámina dentada y contralámina igual-  
mente dentada prevista para cortar laminillas cuadradas de  
1 mm de lado. Se obtiene un 92 % de chips, que se presentan  
en una forma casi cúbica con unas dimensiones medias de  
0,9 mm, estando constituido el resto por finos.

10

#### EJEMPLO 5

15           Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo  
3, excepto en lo relativo a la impregnación, que se realiza  
a la temperatura ambiente durante 1 hora y 1/4 y sobre can-  
tidades triples de materia. Después de un calandrado ordina-  
rio como en el Ejemplo 3, se recoge sobre la calandra con  
una separación de 0,5 mm y, plegando la placa precedente  
en portafolios, se obtiene una placa final con un espesor  
de 1 mm y una densidad de 1,21.

20

La placa es repasada en una cortadora de balisti-  
ta (de moleta y rotor de hoja) con dimensiones de corte nor-  
males de 5 x 5 mm, obteniéndose laminillas de estas dimen-  
siones que contienen alrededor de 7 % de finos.

#### EJEMPLO 6

25           En un pequeño masticador de 5 litros se introducen  
500 g de nitrocelulosa escurrida hasta el 26,2 % de humedad  
(es decir, 369 g de nitrocelulosa seca). Se mastica durante  
10 minutos para homogeneizar bien y se introduce una emul-  
sión acuosa de 92 g de Desmophen 1600 U de Bayer en 100 g  
de agua. La emulsión se ha obtenido empleando 3,5 g de  
30           "Sulfimel". Se continúa masticando durante 30 minutos y se

401156

- 8 -



1 deja en reposo durante 1/4 de hora. La borlita granulada ob-  
tenida se recoge en una calandra; la separación inicial de  
los cilindros es de 0,10 mm con objeto de aglomerar el pro-  
ducto. Después de una decena de pasadas, se calandra con  
5 una separación de 0,40 mm para obtener una placa con un es-  
pesor de 1,1 mm. La proporción de polirol final es de 19,7 %  
y la densidad es de 1,08.

Se pasa esta placa por un molino de martillos pro-  
visto de orificio con unas dimensiones de 4 mm, obteniéndose  
10 se laminillas de formas irregulares con dimensiones medias  
de 4 mm, conteniendo 11 % de finos.

#### EJEMPLO 7

En un pequeño reactor se prepara un aceite de po-  
liuretano haciendo reaccionar 475 g de poliéter (Pluracol  
15 P 2000 de Kuhlmann) con 25 g de di-isocianato de tolueno.  
Se obtiene un aceite en el que no todas las funciones OH  
están reticuladas. Se repite el Ejemplo 6, utilizando 500 g  
de nitrocelulosa escurrida hasta el 27,4 % de humedad, (es  
decir, 363 g de nitrocelulosa seca) y una emulsión acuosa  
20 de 105 g del aceite de poliuretano antes descrito en 100 g  
de agua. El resto de la operación se efectúa sin modifica-  
ciones. Finalmente se obtiene una materia con una densidad  
de 1,12 y cuya proporción de poliuretano es de 21,9 % que,  
como en el Ejemplo 3, se pasa por la cortadora de balistita  
25 para obtener pequeñas laminillas con unas dimensiones de  
2 x 2 mm.

Los chips obtenidos de acuerdo con la invención  
poseen las mismas aplicaciones que las formas de nitrocelu-  
losa ya conocidas, como los gránulos y los chips normales  
30 que contienen un plastificante. Además pueden entrar direc-



1 tamente en las composiciones de ligantes de poliuretano,  
para barnices de madera o metales, para tintas, etc.

En resumen, la Patente de Adición que se solici-  
cita deberá recaer sobre las siguientes:

5

\_\_\_\_\_

10

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

15

\_\_\_\_\_

20

\_\_\_\_\_

25

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

30

\_\_\_\_\_

401156

- 10 -

24 MAR



REIVINDICACIONES

1  
5  
1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 387.110 por: Un procedimiento de preparación de granulos secos de nitrocelulosa industrial flegmatizada por un poliol, útiles principalmente para la fabricación de barnices de poliuretano, caracterizadas dichas mejoras porque en el procedimiento se pone en contacto:

10  
a) una emulsión acuosa del poliol seleccionado entre el grupo formado por polioxialquilenglicoles con un peso molecular comprendido entre 400 y 4000, poliésteres y poliéteres conteniendo grupos hidroxilo libres susceptibles de reaccionar con los grupos isocianato y aceites de poliuretano conteniendo también grupos hidroxilo libres, preferiblemente en presencia de un emulgente,.

15  
b) con nitrocelulosa impregnada de agua o en suspensión en agua, a razón de 15 a 40% de poliol con respecto a la nitrocelulosa,

y después recuperar el producto obtenido, calandrarlo hasta el espesor deseado, secarlo y ponerlo en forma de escamas.

20  
2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 387.110 por: Un procedimiento de preparación de granulos secos de nitrocelulosa según la reivindicación 1, caracterizados porque los emulgentes son seleccionados entre la familia de los condensados de óxido de etileno y alcoholes grasos o de óxido de etileno y nonilfenol o entre los alquilsulfonatos o arilsulfonatos de sodio, a razón de 1 a 5% en peso con respecto al poliol.

25  
30  
3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal N<sup>o</sup> 387.110 por: Un procedimiento de preparación de granulos secos de nitrocelulosa según la reivindicación 1, ca

401156

- 11 -



1 racterizados por poner en contacto, bajo intensa agitación,  
una emulsión acuosa del poliol, preferiblemente en presencia  
de un emulgente, con una suspensión acuosa de nitrocelulosa  
a una temperatura como máximo igual a 60º C, escurrir el pro  
5 ducto obtenido, calandrarlo hasta el espesor deseado a una  
temperatura como máximo igual a 60º C, secarlo a una tempera  
tura como máximo igual a 60º C y molerlo, triturarlo o cor-  
tarlo en escamas.

10 4. Mejoras introducidas en el objeto de la patente  
principal Nº 387.110 por: Un procedimiento de preparación de  
granulos secos de nitrocelulosa según la reivindicación 1,  
caracterizados por masticar la nitrocelulosa impregnada de  
agua y escurrida con una emulsión acuosa del poliol, preferi  
blemente en presencia de un emulgente y después calandrar el  
15 producto obtenido hasta el espesor deseado, secarlo y moler-  
lo, triturarlo o cortarlo en escamas.

20 5. Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer el Primer Certificado de Adición que se soli-  
cita: Mejoras introducidas en el objeto de la patente princi-  
pal Nº 387.110 por: UN PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE GRANU  
LOS SECOS DE NITROCELULOSA.

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

Madrid 24 de Marzo de 1972

BERNARDO UNGRIA  
P.p.

25

30