

41 4743



MEMORIA DESCRIPTIVA

— PATENTE DE INVENCION.

DURACION: VEINTE AÑOS

OBJETO: "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA NITROCELULOSA INDUSTRIAL EN FORMA DE GRANULOS SECOS ESPECIALMENTE ADECUADA PARA LA FABRICACION DE BARNICES DE POLIURETANO".

— PRIORIDAD : País de origen : Francia.

Fecha depósito : 17 de Mayo de 1972.

Número " : 72 17682.

Solicitante: SOCIETE NATIONALE DES POUDES ET EXPLOSIFS, S.A.

Residencia: 12, Quai Henri IV - PARIS (Francia).

Nacionalidad: francesa.



La nitrocelulosa ha conquistado, desde hace mucho tiempo, un importante lugar en el campo de los revestimientos débiles de aplicación a pinturas y barnices, cuando se exigen cualidades de poca retención del disolvente y de secado rápido. Sin embargo, los usuarios piden cada vez más unos sistemas de revestimientos orgánicos insensibles a los disolventes corrientes.

Los revestimientos a base de celulosa pura, en su forma clásica, son en general sensibles a los disolventes, lo cual es muy molesto para muchas aplicaciones (por ejemplo, en las pinturas industriales).

Se han empleado ya nitrocelulosas industriales con grupos funcionales hidróxilos libres para modificar las características mecánicas y las propiedades de secado de los barnices de poliuretano.

Sin embargo, la nitrocelulosa no es accesible en el comercio sino diluida en alcohol o asociada con plastificantes tales como el ftalato de butilo, que es deseable eliminar de la nitrocelulosa antes del empleo de ésta. En efecto, el alcohol reacciona sobre los grupos isocianatos de los barnices de poliuretano e impide la reticulación de estos barnices, teniendo los plastificantes una gran tendencia a la exudación.

Por consiguiente, la presente invención tiene por objeto un original procedimiento para obtener una nueva nitrocelulosa industrial, útil especialmente para la fabricación de barnices de poliuretano y que permite, además, mejorar la resistencia a los disolventes y a la migración de los plastificantes de dichos barnices. La nueva nitrocelulosa según el procedimiento de la invención contiene con este fin un plastificante hidroxilado que tiene cuando menos un grupo hidróxilo li-



bre, susceptible de reaccionar con grupos isocianatos de poliuretano. Un tal plastificante es utilizado en la proporción de 10 a 30%, y con preferencia de 15 a 25% en peso, con respecto a la nitrocelulosa.

35 La función de un tal plastificante hidroxilado es doble :

- por una parte, sirve para flematizar la nitrocelulosa para su transporte y manutención;
 - por otro lado, forma parte, como plastificante y como
- 40 reactivo hidroxilado, de la composición de los barnices de poliuretano.

La nueva nitrocelulosa según la invención se presenta ventajosamente en forma de gránulos secos o escamas.

Como plastificantes hidroxilados, pueden citarse :

45 (a) los ésteres de alquilo inferior con hasta 6 átomos de carbono de los hidroxiaácidos carboxílicos, y especialmente del ácido láctico, del ácido tartárico, del ácido cítrico y, más particularmente, el lactato de butilo, el tartrato de dibutilo o de diamilo, el citrato de tributilo y

50 (b) los triglicéridos de ácidos grasos hidroxilados, y en particular el aceite de ricino.

Por otra parte, pueden utilizarse según la invención todos los tipos de nitrocelulosa industrial con una proporción de nitrógeno de 10,8 a 12,6%.

55 Según el índice de hidróxilo deseado en el producto final, se podrá utilizar :

- una nitrocelulosa soluble en alcohol, en una proporción de nitrógeno próxima a 11,
 - o una nitrocelulosa que contenga pocos grupos hidróxilos
- 60 libres, y por tanto solubles en los ésteres, en una pro-



porción de nitrógeno próxima a 12.

En esta fabricación, pueden intervenir distintos grados de viscosidad de la nitrocelulosa. Las nitrocelulosas de tipos de poca viscosidad conducen a la obtención de productos más duros que las nitrocelulosas de tipos de alta viscosidad.

Para preparar los gránulos secos de nitrocelulosa del tipo anteriormente descrito, se pone en contacto :

a) una solución del plastificante hidroxilado en un disolvente común de poliol y de 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 10 a 30%, con preferencia de 15 a 25% en peso aproximadamente de plastificante hidroxilado con respecto a la nitrocelulosa, y, luego, se recuperan los gránulos así formados de nitrocelulosa que contienen el plastificante hidroxilado.

Los coloides protectores son elegidos en función del tamaño de los gránulos deseados. Así, el alcohol polivinílico conduce a la obtención de gránulos más finos que la carboximetilcelulosa y la metilcelulosa, debiendo ser solubles en agua dichos coloides protectores.

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

Se puede emplear cualquier disolvente orgánico líquido de nitrocelulosa en cantidad suficiente para obtener una verdadera dispersión de la nitrocelulosa. Los disolventes preferidos tienen que tener un punto de ebullición inferior al del agua o producir con esta última un azeótropo. La lista de los disolventes no es limitativa y, a título de ejemplo, se puede citar : el acetato de etilo, el acetato de isopropilo, el acetato de butilo, la metiletilcetona, la metilpropilcetona, etc.



Los ejemplos siguientes se dan a título de ilustración de la invención, sin limitar su alcance.

E J E M P L O 1

En un reactor en vidrio de 4 litros, se introducen
95 400 g. (en peso seco) de nitrocelulosa tipo CA. 4 E 32 soluble
en los ésteres, de 12% de nitrógeno, de pequeña viscosidad, pre-
viamente disuelta en agua. Se añaden 5, 6 g. de carbometilcelu-
losa previamente disuelta en 400 cm³. de agua caliente, así como
1,5 litros de agua y 700 g. de acetato de etilo. Se agita lenta-
100 mente a temperatura ambiente durante 1/4 de hora.

Entonces, se vierten en la mezcla 100 g. de tartrato
de dibutilo (plastificante) disueltos en 380 g. de acetato de
etilo.

Se calienta en baño-maría agitando. Luego, al cabo de
105 1/4 de hora, se destila el azeótropo agua-acetato de etilo a 72°C.
Se lleva por fin la destilación hasta 89°C. Se enfría todo man-
teniendo la agitación y se filtran los gránulos formados sobre
vidrio fritado (porosidad nº 1), se lava y se seca en horno a
85°C. El rendimiento es del 92% aproximadamente. Los granos son
110 muy finos, de tamaño medio inferior a 200 micras, conteniendo
un 18% de plastificante.

E J E M P L O 2

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,
pero sustituyendo el tartrato de dibutilo con 100 g. de citrato
115 de tributilo (plastificante). Se obtienen unos gránulos de tama-
ño medio satisfactorio, inferior a 200 micras, que contienen un
18% de plastificante, con un rendimiento del 94%.

E J E M P L O 3

Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1,
120 pero empleando los ingredientes siguientes:



- | | | |
|-----|--|--------|
| | - Nitrocelulosa del tipo CA 4 E 24
con 12% de nitrógeno | 200 g. |
| | - Lactato de butilo (plastificante) | 44 g. |
| | - Acetato de etilo | 540 g. |
| 125 | - Agua | 980 g. |
| | - Alcohol polivinílico (coloide protector) | 3 g. |

Se obtienen, con un rendimiento del 95%, unos gránulos de tamaño medio de 200 μ , que contienen un 18% de plastificante.

E J E M P L O 4

- 130 Se repite el procedimiento descrito en el Ejemplo 1, pero sustituyendo el tartrato de dibutilo por 100 g. de aceite de ricino (plastificante).

Se obtienen unos gránulos, de un tamaño medio de 200 μ , que contienen un 18% de plastificante, con un rendimiento del 93%.

- 135 Se obtienen resultados comparables sustituyendo en el Ejemplo 4 el aceite de ricino por un triglicérido de ácidos grasos hidroxilados, con un índice de hidróxilo de aproximadamente 150 a 160 ("Alkydal F 251" de Bayer, o "Setal 84" de Synthèse).

- 140 Los gránulos de nitrocelulosa-plastificante según la invención son susceptibles de numerosas aplicaciones y especialmente de las que se conocían para los gránulos de nitrocelulosa ya conocidos.

- 145 Por otra parte, su reducida proporción de humedad los hace particularmente interesantes para la fabricación de los barnices de poliuretano.

Estos barnices unen las características deseadas de las ligas nitrocelulósicas (poca retención de disolvente, rapidez de secado, etc.) a las cualidades de las ligas de poliuretano (brillo, buena resistencia a los disolventes y a la abrasión, etc.)

- 150 El empleo de los gránulos de nitrocelulosa-plastifi-



cante en estos barnices permite, además, mejorar considerablemente su resistencia a los disolventes y a la migración de los plastificantes.

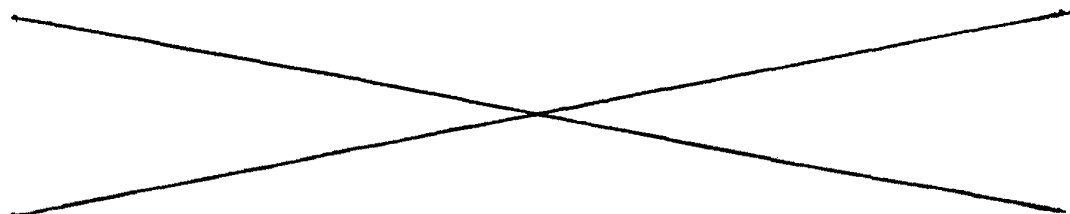
Los ensayos siguientes demuestran tal mejora, relacionados con la resistencia a los disolventes y a la migración de algunos de sus plastificantes adicionados a los barnices mixtos.

Fórmulas de barnices (en peso)	Plastificante			
	Testigo D.B.P. (ftalato de dibu- tilo)	Lactado de butilo	Citrato de tri- butilo	Tartrato de dibu- tilo
160				
165	Gránulos de nitrocelulosa tipo CA.4.E.32 con 18% de plastificante	12 g	12 g	12 g
	Pluracol P 1010 (poliéster hidroxilado de KUHLMANN)	10 g	10 g	10 g
	Acetato de etilo	78 g	78 g	78 g
170	Diosocianato de toluileno	4,3 g	5,6 g	4,8 g
	Total	104,3 g	105,6 g	104,8 g

Unas películas de estos distintos barnices fueron aplicadas a placas de vidrio y secadas durante 15 días a temperatura ambiente.

175 1) Ensayos de resistencia a los disolventes

Se realizan los ensayos de la siguiente manera : se deposita una gota de disolvente de color sobre la película de barniz y se toma nota del tiempo transcurrido hasta la aparición del primer ataque.





180	Disolvente	Película plastificada con			
		D.B.P.	Lactato de butilo	Citrato de butilo	Tartrato de butilo
	Espiritu blanco (White Spirit)	> 6 mn	> 6 mn	> 6 mn	> 6 mn
	Xileno	> 6 mn	> 6 mn	> 6 mn	> 6 mn
185	Alcohol etílico	< 15 s (x)	30 s	15 s (xx)	15 s (xx)
	Acetato de etilo	< 15 s (x)	30 s	15 s (xx)	15 s (xx)
	Acetato de etilglicol	< 15 s (x)	6 mn	15 s (xx)	15 s (xx)

(x) intensa coloración de la película.

(xx) ligera coloración de la película.

190 Paralelamente, se nota la penetración del disolvente en las películas por la coloración que se deriva de ella.

El Lactato de butilo proporciona la mejor resistencia a los disolventes, mientras que el tartrato y el citrato comunican una resistencia superior a la del testigo D.B.P.

195 2) Resistencia a la migración

Se separó de las placas de vidrio una parte alícuota de las distintas películas y se sometió a una extracción de 24 horas con cloruro de metileno en un aparato "soxhlet".

200	Películas plastificadas con :	Tomas de ensayo	Cantidad de liga extraída	% de liga extraída	% de plastificante extraído con respecto a la toma de ensayo
	D.B.P.	8 g	1,99 g	25 %	9 %
	Lactato de butilo	8 g	1,01 g	12,6 %	0,1 %
205	Citrato de tributilo	8 g	1,72 g	21,5 %	8,1 %
	Tartrato de dibutilo	8 g	1,56 g	19,5 %	7,5 %

210 En cada caso, la parte extraída con cloruro de metileno fue pasada en cromatografía en fase gaseosa para conocer exactamente su contenido de plastificante.



Los resultados de la "resistencia a la migración" muestran que, sobre todo en el caso del lactato, el plastificante es fijado mejor, y confirman los resultados de la "resistencia a los disolventes". Los plastificantes utilizados según la invención forman parte integrante de la película de barniz y son más sensibles al ataque de los disolventes.

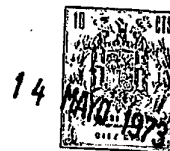
Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellas que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

N O T A :
=====

Descrita suficientemente la naturaleza y alcance de la presente invención, así como la forma en que la misma puede ser llevada a la práctica, se reivindican a título privativo las siguientes particularidades características sobre las cuales ha de recaer la concesión del privilegio de PATENTE DE INVENCION que se solicita.

1).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para la fabricación de barnices de poliuretano, c a r a c t e r i z a d o por comprender las siguientes fases sucesivas por cada 100 partes de granulados secos con respecto al peso : a) se introduce en un reactor agitado entre 70 a 90 partes de peso de ni-



trocelulosa mojada con agua; b) aparte y en agua caliente se disuelve de 0,1 a 3 partes de peso de coloide protector soluble en el agua; c) independientemente se prepara una solución entre
245 10 a 30 partes de peso de plastificante hidroxilado, conteniendo al menos una agrupación de hidróxilo libre susceptible de reaccionar con los agrupamientos isocianatos de los poliuretanos en un disolvente común al plastificante y la nitrocelulosa; d) se introduce en el reactor la solución de coloide protector cuyo
250 reactor contiene la dispersión acuosa de nitrocelulosa y se agrega a la mezcla del agua y de dicho disolvente común al plastificante y la nitrocelulosa; e) se introduce en el reactor la solución de plastificante hidroxilado; f) se elimina mediante destilación dicho disolvente común y se deja enfriar la mezcla reaccional
255 restante, se filtra, se lava y se seca.

2).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para la fabricación de barnices de poliuretano, según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de introducirse con preferencia de 75 a 85 partes en peso de nitrocelulosa y de 15 a 25 partes
260 de peso de plastificante hidroxilado, cuyo plastificante hidroxilado es un éster de alquilo inferior conteniendo hasta 6 átomos de carbono de un hidroxilácido carboxílico.

3).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para la fabricación de barnices de poliuretano, según la reivindicación 2), caracterizado porque dicho éster es elegido en el grupo constituido por el lactato de butil, el tartrato de dibutilo, el tartrato de diamilo y el citrato de tributilo.
265

4).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para
270



275 la fabricación de barnices de poliuretano, según cualquiera de las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque el plastificante hidroxilado está constituido por un triglicérido de aceite graso hidroxilado particularmente aceite de ricino.

280 5).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para la fabricación de barnices de poliuretano, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el disolvente común a la nitrocelulosa y al plastificante hidroxilado presenta un punto de ebullición inferior al del agua o forma un azeótropo con el agua.

285 6).- Procedimiento de obtención de una nitrocelulosa industrial en forma de gránulos secos especialmente adecuada para la fabricación de barnices de poliuretano, según reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en la preparación del barniz se agregan en el curso de la preparación del poliuretano granu-
290 dos secos de nitrocelulosa conteniendo de 10 al 30% de peso de un plastificante hidroxilado comprendiendo agrupaciones hidroxiladas capaces de reaccionar con los grupos isocianatos del poliuretano.

7).- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE UNA NITROCELULOSA INDUSTRIAL EN FORMA DE GRANULOS SECOS ESPECIALMENTE ADECUADA PARA LA FABRICACION DE BARNICES DE POLIURETANO".

Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de once hojas foliadas y mecanografiadas por una sola cara.

MADRID, 14 de Mayo de 1973.

P. A.

Nicolas Delgado
P. A.