

República Federativa do Brasil
Ministério de Desenvolvimento, Indústria
e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0809066-1 A2



* B R P I 0 8 0 9 0 6 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 31/03/2008

(43) Data da Publicação: 02/09/2014
(RPI 2278)

(51) Int.Cl.:

C08B 5/12

C08J 3/09

(54) Título: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE NITROCELULOSE TENDO UM BAIXO CONTEÚDO DE AGUA POR UM MÉTODO TÉRMICO"

(57) Resumo:

(30) Prioridade Unionista: 07/04/2007 DE 10 2007 017 014.0

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): HANS-GÜNTER POERSCH-PANKE, HOLGER TANNEBERGER, JÜRGEN ENGELHARDT, LUTZ DRIESEN, WERNER LANGE

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT EP2008002532 de 31/03/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/122379de 16/10/2008

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE NITROCELULOSE TENDO UM BAIXO CONTEÚDO DE ÁGUA POR UM MÉTODO TÉRMICO".

A presente invenção refere-se à preparação de soluções de nitrocelulose que são livres de proporções de álcool ou
5 plastificante e se distinguem por um conteúdo de água particularmente baixo.

Nitroceluloses (também referidas abaixo como "NC") que têm um baixo grau de esterificação e um conteúdo de nitrogênio de até 12,6% em massa e são usadas
10 predominantemente na indústria de revestimentos e tintas de impressão são introduzidas no mercado como sólidos úmidos tendo proporções de dessensibilizantes líquidos (são preferidos: etanol, isopropanol, mais raramente butanol ou água) de 30 ou 35% em massa (incluindo a água
15 residual no caso de álcoois). Se o conteúdo de líquido do produto úmido ficar abaixo de 25% em massa, estas assim chamadas nitroceluloses industriais são então classificadas como "substâncias explosivas" devido ao perigo potencial aumentado (Recomendações sobre o
20 transporte de cargas perigosas, 10^a edição, das Nações Unidas, 1997). O conteúdo de água residual no produto que é álcool úmido em vista do uso pretendido é de 2 a não mais que 8% em massa, baseado no produto úmido. NC úmida de água na qual se adicionaram plastificantes
25 selecionados como dessensibilizantes é dessa forma plastificada com eliminação de água (virtualmente não mais que qualquer estrutura de fibra) e, após tratamento térmico, contém ainda de 1,5 a não mais que 3% em massa de água residual além da proporção de 18 a 20% em massa
30 de plastificante. Na indústria de revestimentos e tintas de impressão, os tipos de NC úmidas obtidos quando declarados em forma dessensibilizada são introduzidos como sólidos nas bateladas de formulação e dissolvidas nas mesmas. Em formulações especiais, em particular para
35 produção de tintas de impressão, além dos plastificantes ou álcoois ditos com água residual, são desvantajosos quando introduzidos, inevitavelmente, com uma NC sólida

dessensibilizada correspondentemente em cada caso.

Entretanto, a fim de evitar tais impurezas, nem o fabricante de NC industrial nem o produtor de revestimentos e tintas de impressão podem entregar ou

5 usar NC anidra e não dessensibilizada (isto é, seca e pura) em forma sólida por razões legais e de segurança (por exemplo, esforço considerável com respeito à segurança de acordo com lei de explosivos) e processá-la economicamente para dar, por exemplo, soluções de NC

10 livres de álcool e plastificante (referidas abaixo como solução de NC acabada) tendo um baixo conteúdo de água. Um método concebível para este propósito seria converter preferivelmente NC sólida com umidade aquosa por meio de solventes orgânicos apropriados em diluída

15 comparativamente rica em água e, também, opcionalmente, em soluções como emulsões (referidas abaixo como "solução de NC bruta") a fim de, após adição de um aglomerante aquoso preferivelmente sólido (por exemplo, uma peneira molecular), subseqüentemente remover a água da dita

20 solução bruta de maneira adequada. Mesmo se a solução de NC assim tratada atingir o conteúdo desejado de água residual, seguirá, por razões econômicas, um procedimento adicional consideravelmente complicado para purificação e regeneração da peneira molecular e para concentrar a

25 solução de NC tendo um baixo conteúdo de água para dar a solução de NC acabada desejada. Um esforço considerável comparável com este procedimento deverá ser esperado se, por exemplo, forem produzidas por introdução combinada de solventes orgânicos de NC e não-solventes orgânicos de NC

30 designados na solução bruta de NC, preferivelmente duas fases líquidas que, apropriadamente, puderem ser separadas facilmente, uma das quais, com NC tão baixa quanto possível mas enriquecida com água correspondentemente, produzir a desidratação desejada.

35 Por necessidade econômica, a fase rica em NC será, então, concentrada para dar a dita solução acabada e o solvente será, substancialmente, recuperado da fase aquosa.

DE 3041085 propôs um processo para preparar misturas especiais de NC com solventes de NC e não-solventes de NC e o uso das mesmas como aditivos em acabamentos de poliuretano. De acordo com a invenção, nitroceluloses com
5 umidade aquosa (25% em massa ou mais de água no material úmido sólido) são preferivelmente usadas como material de partida e são dissolvidas ou pelo menos gelificadas até uma forma pastosa pegajosa (eliminação da estrutura de fibra) de maneira por batelada num número de solventes de
10 NC orgânicos típicos indicados, mas preferivelmente numa multiplicidade de misturas individuais cada uma delas consistindo de solvente de NC e um não-solvente orgânico de NC indicado de um número. Os produtos fluidos (muito) viscosos ou pastosos como gel ou produtos tornados
15 sólidos novamente por adição de não-solvente e opcionalmente já moldados são tratados termicamente (basicamente com adição ainda de solventes de NC e/ou não-solventes de NC como agentes de arraste) para extrair água. Dependendo dos objetivos e das condições de partida
20 escolhidas, as soluções de NC tendo um baixo conteúdo de água (cerca de 1% em massa de água), podem produzir pastas de NC como géis pegajosos ou, de modo particular preferivelmente, moldes de nitrocelulose sólidos úmidos (por exemplo, pelotas), o conteúdo de fluido residual dos
25 quais em cada caso (num nível de pelo menos 25% em massa para a dita dessensibilização desejada) consiste, de acordo com a invenção, de misturas de não-solventes de NC e solventes de NC, cujas misturas são compatíveis com acabamentos de PU, e água residual (cerca de 1% em
30 massa). Secadores em combinação com evaporadores rotatórios introduzidos em modo de batelada que contêm água mas de acordo com a invenção já foram pré-tratados com solventes orgânicos e não-solventes orgânicos são transportados com um suporte mecânico girando elementos
35 de aparelho em vácuo, são mencionados como condição-chave para o design do aparelho, em particular para as etapas de processo térmico de acordo com DE 3041085. De acordo

com DE 3041085, para a preparação de soluções de NC tendo um baixo conteúdo de água, os aparelhos de destilação usados são expressamente aqueles evaporadores que são equipados com ferramentas apropriadas de raspagem ou de

5 formação de sulcos e devem, portanto, garantir constantemente uma liberação desejada da superfície de aquecimento no evaporador da camada aderente de produto. Embora não se use o termo "evaporador de película fina" para isto na patente, DE 3041085 comunica o ensinamento

10 técnico que evaporadores de película fina rotatórios de design vertical ou horizontal conhecido tendo elementos esfregadores (= raspadores/riscadores) agindo na superfície de aquecimento, os quais por sua vez são montados num eixo central no aparelho e se movem com o

15 mesmo, são os aparelhos apropriados. Evaporadores de película em queda ou fio de água dirigido pela ação da gravidade e também evaporadores do tipo placa que são costumeiramente do grupo consistindo dos trocadores de calor do tipo placa, todos os quais também operam com

20 camadas finas de produto mas sem quaisquer interiores mecânicos, da mesma forma não estão incluídos. Entretanto, durante a operação dos mesmos, que certamente é determinada decisivamente pelas viscosidades dos fluidos existentes a serem evaporados, as superfícies de

25 aquecimento umedecidas pelo produto numa camada comparativamente fina, não devem ser expostas (desidratadas) de forma nenhuma (comparar também Wärmeatlas [VDI Heat Atlas], 7ª edição 1994, folha Md6, ponto 4 ou E.G. WORONZOW, "Die minimale Reynoldszahl bei

30 Rieselfilmen [O número de Reynolds mínimo em películas em filetes]", BWK 44 (1995) 5, páginas 201-205).

Desvantagens particularmente óbvias da invenção que se tornaram conhecidas com DE 3041085 são, entre outras, a complexidade mecânica e o alto custo do processo em

35 termos de aparelhagem e o consumo de energia do processo em dissolução por batelada (descontínua), procedimentos de diluição e evaporação de nitrocelulose juntamente com

solventes orgânicos. Além disto há requisitos de segurança consideravelmente complicados em dimensões técnicas, no caso de tratamento termomecânico de nitrocelulose e solvente (misturas) predominantemente
5 inflamável e em particular os vapores explosivos dos mesmos, a fim de impedir a admissão de oxigênio atmosférico, por exemplo, em operação a vácuo que é preferida de acordo com a invenção mas complicada.

Portanto, é um objetivo da presente invenção prover um
10 processo alternativo para a preparação de soluções de NC livres de álcoois e plastificantes tendo um baixo conteúdo de água, de modo que uma faixa de tipos de NC desejados no mercado possam ser processados de modo confiável para dar as ditas soluções de NC acabadas e
15 estas possam ser produzidas e oferecidas em concentrações tecnicamente viáveis (por exemplo, viscosidades manuseáveis) e economicamente vantajosas e com qualidades requeridas.

Surpreendentemente, descobriu-se que os métodos de
20 concentração conhecidos por si, quando usados com evaporadores de tipo placa ou de película caindo de designs conhecidos, são também vantajosamente apropriados para a concentração e evaporação térmica de soluções de NC brutas como emulsões, em particular de diluídas e
25 comparativamente ricas em água, nas soluções de NC acabadas viscosas e termicamente sensíveis, mas transparentes, desejadas. Entretanto, é preferível particularmente operar todo o processo de evaporação continuamente por destilação como uma evaporação de
30 película caindo dirigida pela gravidade com a solução fluindo contra-corrente ao vapor expelido e sem circulação externa forçada (passo único, sem recirculação proporcionada) da solução, uma parte definida do solvente usada para produzir uma solução diluída de NC bruta a
35 partir de uma NC preferivelmente de umidade aquosa executando a função de um agente de arraste para a água a ser removida em vista do uso pretendido.

Portanto, nas incorporações preferidas, a presente invenção ao uso de evaporadores de película em queda dirigida pela gravidade de um a três estágios, mas preferivelmente de dois estágios de design costumeiro com
5 feixe de tubos verticais no espaço de camisa, a fim de, dessa maneira, serem capazes de produzir uma solução de nitrocelulose acabada de uma qualidade que satisfaça exigências num processo de evaporação por destilação, classificado de acordo com a invenção proveniente de uma
10 solução de nitrocelulose bruta pré-aquecida provida por um método tecnicamente seguro e particularmente econômico usando aparelhagem simples. Entretanto, num aspecto mais geral da presente invenção também podem ser usados outros evaporadores diferentes dos evaporadores de película em
15 queda dirigida pela gravidade para produzir a solução de nitrocelulose acabada. São evaporadores alternativos, por exemplo, evaporadores de película fina rotatórios tendo enxugadores oscilantes; evaporadores de tubo helicoidal; evaporadores tipo placa e evaporadores de película em
20 ascensão.

Em geral, o assunto objeto da invenção é um processo para a preparação de soluções de nitrocelulose tendo um baixo conteúdo de água por um processo térmico compreendendo as etapas de (a) processar ou tratar uma nitrocelulose úmida
25 aquosa tendo uma proporção de água de 25 a 45% em massa, mas preferivelmente de 25 a 35% em massa, em ou com um solvente, preferivelmente num recipiente de agitação, para dar uma solução de nitrocelulose bruta tendo uma proporção de nitrocelulose de 3,5 a 12,5% em massa, mas
30 preferivelmente de 4,5 a 9% em massa, e depois (b) submeter, preferivelmente de modo contínuo, a solução de nitrocelulose bruta a um processo de evaporação por destilação pelo menos parcial, e (c) retirar, preferivelmente de modo contínuo, uma solução de
35 nitrocelulose acabada formada com uma proporção de nitrocelulose de 20 a 35% em massa, mas preferivelmente de 25 a 30% em massa, e uma proporção residual de água de

até 1% em massa, mas preferivelmente de até 0,5% em massa do respectivo último estágio do processo de evaporação, caracterizado pelo fato de o processo de evaporação por destilação ser executado por um evaporado selecionado de
5 um evaporador de película em queda de pelo menos 1 estágio, preferivelmente de 1 a 3 estágios, e mais preferivelmente de 2 estágios; um evaporador de película em queda de contra-corrente; evaporador de corrente descendente; um evaporador de película fina rotatório
10 tendo enxugadores oscilantes; um evaporador de tubo helicoidal, um evaporador tipo placa, ou um evaporador de película em ascensão.

Numa incorporação particularmente preferida, o assunto objeto da invenção é um processo tal como em princípio
15 acima descrito, mas correspondente à Figura 1, caracterizado pelo fato de (a) uma nitrocelulose com umidade aquosa 1 tendo uma proporção de água de 25 a 45% em massa, mas preferivelmente de 25 a 35% em massa, é processada num solvente ligeiramente miscível em água ou
20 imiscível em água 2, 3 costumeiro para nitrocelulose para dar uma solução de nitrocelulose bruta 4 tendo uma proporção de nitrocelulose de 3,5 a 12,5% em massa, mas preferivelmente de 4,5 a 9% em massa, após o que (b) esta solução de nitrocelulose bruta 4 é submetida a uma
25 evaporação por destilação parcial num evaporador de película em queda de 1 a 3 estágios, mas preferivelmente de 2 estágios 6, 7 de um design costumeiro em princípio, e (c) uma solução de nitrocelulose acabada 8 formada com uma proporção de nitrocelulose de 20 a 35% em massa, mas
30 preferivelmente de 25 a 30% em massa, e uma proporção residual de água de até 1% em massa, mas preferivelmente de até 0,5% em massa, é retirada, continuamente, do respectivo último estágio do evaporador de película em queda, preferivelmente do segundo estágio do evaporador
35 de película em queda 7.

Descrevem-se, a seguir, incorporações preferidas da invenção. As indicações de referência das abaixo entre

parêntesis referem-se à Figura 1. Entretanto, elas não têm a intenção de limitar a invenção ao processo mostrado na Figura 1 mas são meramente adicionadas para facilitar o entendimento do processo da invenção.

5 Dentro da categoria de evaporadores de película fina dirigida pela gravidade, o design preferido de evaporador de película em queda é dividido em evaporadores de película em queda de contracorrente e evaporadores de corrente descendente. Em ambos os tipos se usam feixes de
10 tubos verticais para receber a fase líquida e descarregar a segunda na forma de uma película. A diferença substancial é a remoção do vapor produzido, que no primeiro caso flui para cima contra-corrente à fase líquida fluindo para baixo e é obtida separadamente lá.
15 No evaporador de corrente descendente, a fase líquida e vapores produzidos, fluem para baixo (co-corrente) e devem ser separados após surgirem juntos.

Um design adicional utilizando gravidade compreende evaporadores de película fina rotatórios verticais cujo
20 espaço de evaporação apenas por um só tubo aquecido externamente e lâminas limpadoras montadas nele em modo oscilante sobre um eixo central dirigidas mecanicamente de lado de fora giram com o eixo e passam sobre a superfície interna de aquecimento do dito tubo numa
25 distância ajustável (abertura). Como resultado, a fase líquida entrante no topo da circunferência de tubo de aquecimento é distribuída da primeira posição de limpador na direção circunferente como uma película na superfície de aquecimento, após o que a dita película flui para
30 baixo sobre a superfície de aquecimento e, promovida pela ação repetida de uma pluralidade de posições de limpador adicionais presentes ao longo do dito eixo, pode ser concentrada para elevadas concentrações ou viscosidades. O vapor resultante flui fora preferivelmente em contra-
35 corrente numa direção ascendente.

Designs com fluxo sobre as superfícies de aquecimento que usualmente é forçado por bombas externas e daí

independentemente de gravidade são evaporadores de tubo helicoidal tendo bobinas de tubo conectadas em paralelo ou em série e evaporadores tipo placa tendo uma multiplicidade de superfícies de aquecimento arranjadas paralelamente. O primeiro mencionado permite a concentração até mesmo de fluidos muito viscosos em camadas comparativamente finas com vapor retirado na mesma direção (co-corrente). Evaporadores tipo placa podem transportar a co-corrente e/ou contra-corrente de fase de vapor para a fase líquida.

Um design adicional que pode ser usado para evaporação de película fina compreende os assim chamados evaporadores (de película) em ascensão. Igualmente projetado como um feixe de tubos verticais numa camisa de aquecimento, a solução a ser concentrada é alimentada no fundo dos tubos destes aparelhos e, com o início de evolução de vapor, a corrente de vapor transporta uma fase líquida por assim dizer como camadas anulares ao longo da superfície de aquecimento numa direção ascendente (co-corrente) para descarga comum com separação subsequente.

O "solvente" mencionado acima, que preferivelmente é um solvente ligeiramente miscível em água ou imiscível em água, no qual se processa a nitrocelulose úmida aquosa, pode ser qualquer solvente orgânico, não-solvente orgânico ou mistura dos mesmos, costumeiro para nitrocelulose conhecido pela pessoa habilitada. O solvente orgânico pode ser, por exemplo, selecionado do grupo consistindo de acetato de etila, acetato de propila, acetato de butila, acetato de etileno glicol monometil éter, acetato de etileno glicol monoetil éter, metil etil cetona, metil isobutil cetona, isoforona, ciclo-hexanona, nitro-etano, e/ou nitropropano. O não-solvente orgânico mencionado é preferivelmente usado como parte de uma mistura de solvente e não-solvente e pode ser, por exemplo, selecionado do grupo consistindo de hexano, heptano, octano, nafta solvente, ciclo-hexano, metil-ciclo-hexano, benzeno, tolueno, e/ou xileno. No

caso de uso de misturas dos solventes acima com os não-solventes acima, a razão de solvente para não-solvente pode estar na faixa de 9:1 a 1:9.

Em incorporações preferidas da invenção cada um dos
5 processos descritos acima se caracteriza pelo fato de usar acetato de etila como solvente 2, 3, 12.

A execução do processo proposto, em particular por meio de evaporação de película fina dirigida pela gravidade, requer soluções de NC capazes de fluir. Durante a
10 concentração para uma solução de NC acabada, a viscosidade da fase líquida certamente aumenta com a concentração de NC. Entretanto, determina-se a viscosidade de solução numa extensão ainda maior pelo comprimento médio de cadeia de macromolécula introduzida
15 pelos tipos poliméricos de NC evaporados em cada caso. Tipos de NC, aceitos como materiais de revestimento (em tintas e acabamentos particulares) ou como componentes dos mesmos são declarados como se segue para caracterizar seus traços principais de acordo com DIN ISO 14446: E 3 a
20 E 38, A 7 a A 38 e M 12 a M 38. As letras caracterizam o conteúdo máximo de nitrogênio na NC relevante enquanto que os números indicam em cada caso a faixa de viscosidade de soluções de NC preparadas de maneira-padrão e médias. Conseqüentemente, pode ser feita a
25 seguinte distinção: números menores ou iguais a 17 caracterizam tipos muito viscosos de NC, 18 a 29 define a faixa de tipos de NC de viscosidade média e maiores ou iguais a 30 indicam tipos de NC de baixa viscosidade.

De acordo com a invenção, por causa da grande quantidade
30 de solvente (especialmente para destilação por arraste de água a ser removida) que se adiciona para a preparação da solução de NC bruta, uma viscosidade não-crítica da solução de NC bruta assim produzida com conteúdos de NC de 3,5 a 12,5% em massa resulta sempre também
35 independentemente da faixa de viscosidade a partir da qual os tipos de NC úmidos aquosos têm origem. Descobriu-se que, a fim de garantir evaporação de película fina

dirigida pela gravidade sem ser perturbada, e igualmente para o manuseio subsequente para compor e processar a solução de NC acabada em temperaturas menores que as temperaturas de evaporação (por exemplo, temperatura ambiente, cerca de 20-25°C), as ditas soluções de NC brutas de tipos muito viscosos de NC serão preferivelmente concentradas a 15 a 20% em massa, aquelas de tipos de NC de média viscosidade a 22 a 27% em massa e aquelas de tipos de NC de baixa viscosidade a 29 a 35% em massa de conteúdo de NC na solução acabada. O processo, que de acordo com a invenção é executado de modo contínuo, permite monitoramento seguro, exequibilidade e balanço da concentração em qualidade constante da solução de NC acabada produzida por meio de aparelhos costumeiros de regulação e mensuração para taxas de fluxos (por exemplo, correntes: 1, 2, 4, 8, 9, 12, 18, 21), temperaturas (por exemplo, correntes: 8, 9(6), 9(7), 10, 13, 17(6), 17(7), 21) e pressões (por exemplo, correntes: 9(6), 9(7), 13(6), 13(7), 18).

Em vista da técnica anterior conhecida, os evaporadores de película fina assistidos hidraulicamente (bombas), mecanicamente (limpadores oscilantes) ou dirigidos pela gravidade acima, mas preferivelmente os evaporadores de película em queda em contra-corrente operados de acordo com a invenção, oferecem as melhores pré-condições para produção economicamente eficaz, protetora de produto e tecnicamente segura de soluções de NC acabadas comparativamente puras e concentradas a partir de soluções de NC brutas por um processo térmico.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de 40 a 80% em massa, mas preferivelmente de 50 a 70% em massa da respectiva quantidade predeterminada a ser evaporada totalmente da solução de nitrocelulose bruta 4 evapora no primeiro estágio do evaporador de película em queda 6.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada

um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de os evaporadores de película em queda na preferida evaporação de película em queda de 2 estágios, o primeiro 6 e segundo 7 estágios do evaporador de película em queda operam em pressões idênticas ou individualmente diferentes na faixa desde a respectiva pressão atmosférica ambiente aumentando até 2,5 bar, mas preferivelmente na faixa de 1,1 a 2,2 bar.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de a mistura de evaporação 9 ser, em cada caso, transportada contra-corrente da película de solução de nitrocelulose bruta 4 e extraída separadamente de cada evaporador de película em queda 6,7.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de uma mistura condensada 10 preferivelmente subsequêntemente resfriada abaixo de 30°C ser alimentada para um recipiente de separação 11 para separação de fase contínua e o solvente saturado de água 3 separado retorna ao recipiente de agitação 5 para produção da solução de nitrocelulose bruta 4.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de uma quantidade de 0 a 100% em massa do solvente novo 2, mas preferivelmente de 50 a 100% em massa do mesmo e, opcionalmente, adicionalmente ainda uma porção de solvente saturado de água 12 ramificada da quantidade de solvente saturado de água 3 numa quantidade de 0 a 35% em massa, mas preferivelmente de 0 a 25% em massa, evaporarem no evaporador de solvente 14 para dar um vapor de solvente 13.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de a corrente de vapor de solvente 13 passar nos evaporadores de película em queda 6,7, preferivelmente nos dois evaporadores V1, V2 nas

incorporações de 2 estágios, como vapor de extração ou arraste contra-corrente da fase líquida, mas preferivelmente somente no último estágio do evaporador de película em queda 7.

5 Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de as nitroceluloses requeridas pela indústria de revestimentos e tintas de impressão, mas preferivelmente os tipos de nitrocelulose padronizados de
10 acordo com DIN ISO 14 446 e designados dentro das faixas E 12 a E 38, M 15 a M 38 e A 15 a A 38 serem usados como nitrocelulose úmida aquosa 1.

Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado
15 pelo fato de o solvente ser extraído de maneira tecnicamente costumeira, mas preferivelmente com vapor d'água, da fase aquosa 15 ser separado continuamente no recipiente de separação 11 e retornar em forma de vapor na corrente de mistura de evaporação 9.

20 Em incorporações preferidas adicionais da invenção cada um dos processos descritos acima pode ser caracterizado pelo fato de as quantidades de calor a serem removidas da mistura de evaporação 9 e da mistura condensada 10 serem utilizadas para pré-aquecer a solução de nitrocelulose
25 bruta 4 e a corrente de solvente novo 2 e, opcionalmente, a corrente de solvente saturado de água 12.

De acordo com a invenção, descrever-se-á mais detalhadamente o processo com referência à Figura 1: no processo de preparação de NC presente, sabe-se que a
30 nitrocelulose úmida aquosa 1 estabilizada produzida em forma fibrosa (lã) ou como fragmentos particulados ou cubos cortados uniformemente ou pelotas pequenas, tendo uma proporção de água de 25 a 45% em massa, mas preferivelmente de 25 a 35% em massa, é processada,
35 preferivelmente num recipiente de agitação 5, num solvente novo 2 ligeiramente miscível em água ou imiscível em água costumeiro para nitrocelulose, isto é,

tal como acima descrito, e/ou opcionalmente num solvente já saturado de água 3, mas preferivelmente em acetato de etila, para dar uma solução de nitrocelulose bruta 4 compreendendo de 3,5 a 12,5% em massa, mas
5 preferivelmente de 4,5 a 9% em massa, de nitrocelulose no recipiente de agitação 5. Esta solução de NC bruta 4 é então submetida continuamente a uma evaporação pode destilação parcial a uma evaporação de película em queda de 1 a 3 estágios, mas preferivelmente a uma evaporação
10 de película em queda de 2 estágios 6 e 7, após o que a solução de nitrocelulose acabada 8 formada com uma proporção de nitrocelulose de 20 a 35% em massa, mas preferivelmente de 25 a 30% em massa, e uma proporção de água residual de até 1% em massa, mas preferivelmente
15 somente de até 0,5% em massa, é continuamente retirada do último estágio do evaporador de película em queda, mas preferivelmente do segundo estágio do evaporador de película em queda 7.

No primeiro estágio do evaporador de película em queda 6, de 40 a 80% em massa, mas preferivelmente de 50 a 70% em
20 massa, da quantidade de fase fluida a ser evaporada completamente da solução de NC bruta 4 provida em cada caso para atingir uma pré-determinada solução de NC acabada 8, a dita fase fluida consistindo de solvente e
25 água. A respectiva quantidade remanescente resultante a ser evaporada é evaporada no estágio seguinte dos evaporadores de película em queda, preferivelmente no segundo estágio do evaporador de película em queda 7. Os evaporadores, preferivelmente os evaporadores 6 e 7
30 operam, preferivelmente na mesma pressão operacional, mas opcionalmente também com pressões diferentes numa faixa partindo em cada caso da pressão atmosférica ambiente aumentando até não mais que 2,5 bar, mas preferivelmente dentro da faixa de 1,1 a 2,2 bar. A mistura de evaporação
35 resultante 9, consistindo de vapor de solvente e vapor d'água, é extraída para o condensador 16 para condensação, e a mistura condensada 10 flui daí e é

subseqüentemente resfriada até pelo menos 30°C passa pelo recipiente de separação 11 para separação.

O solvente saturado de água 3 depositado lá como resultado de separação, mas preferivelmente acetato de etila saturado de água, retorna ao recipiente de agitação 5 para a preparação da solução de NC bruta 4 e a água a ser removida com a fase saturada de solvente 15 em vista do uso pretendido é descarregada semelhantemente do recipiente de separação 11. O solvente presente nela é então recuperado num processo de extração simples. A mistura de evaporação 9 é retirada via o topo dos evaporadores de película em queda 6 e 7. No primeiro de segundo estágios dos evaporadores de película em queda 6 e 7, o procedimento é executado com fluxo de contracorrente particularmente eficaz de película líquida e fase de vapor em operação contínua. Omissão da dita circulação de força externa da solução resulta em vantagens econômicas e vantagens operacionais adicionais para os evaporadores de película em queda, pelo fato de um tempo de permanência médio comparativamente curto de películas de fio de água ou em queda nas superfícies de aquecimento de ambos os evaporadores 6 e 7 dá uma contribuição substancial para a proteção térmica de NC dissolvida. Assim, a operação a vácuo para diminuição de ponto de ebulição e como uma consequência da mesma um volume de vapor muito grande flui de mistura de evaporação 9 com seus efeitos desvantajosos no primeiro e segundo estágios de evaporadores de película em queda 6 e 7 na operação de contra-corrente e com respeito às dimensões da planta podem ser evitados. De acordo com a invenção, num design de processo adicional, o custo-benefício do processo também aumenta em virtude do fato de que o vapor de solvente 13 produzido num evaporador de solvente separado 14 de design costumeiro apropriado passa como o assim chamado vapor de extração ou de arraste no fundo do espaço de tubo, preferivelmente do último estágio de evaporador 7. A fim de se obter um

vapor de solvente anidro 13 ou pelo menos um vapor de solvente tendo um conteúdo de água comparativamente baixo 13, de 0 a 100% em massa, mas preferivelmente de 50 a 100% em massa, da quantidade de solvente novo 2 preferivelmente a ser introduzida em forma anidra e finalmente necessária para a solução de NC acabada 8 de acordo com as condições de partida escolhidas, e opcionalmente uma porção de solvente saturado de água 12 ramificado da quantidade de solvente saturado de água 3 numa quantidade de 0 a 40% em massa, mas preferivelmente de 0 a 25% em massa, de solvente saturado de água 3, são evaporados no evaporador de solvente 14. Numa incorporação do processo de acordo com a invenção que é particularmente vantajosa com respeito à energia, o calor a ser removido da mistura de evaporação e que ao ser removido da solução de NC acabada 8 é utilizado para pré-aquecer a solução de NC bruta 4 a ser introduzida e o solvente novo 2 a ser introduzido recentemente e o solvente saturado de água 12 ramificado opcionalmente do solvente saturado de água 3. Ademais, no caso de operação com pressões operacionais diferentes (pressão no evaporador 6 maior que pressão no evaporador 7), é muito econômica em termos de energia para aquecer o segundo estágio de evaporador 7 com a mistura de evaporação 9 do primeiro estágio de evaporador 6. O processo de acordo com a invenção também é ainda melhorado economicamente e em particular ecologicamente efetuando a dita recuperação do solvente da água saturada de solvente 15 de maneira bem conhecida por meio de uma coluna de extração 19 com vapor d'água 18 como vapor d'água de extração e retornando a mistura resultante 20 de vapor de solvente e vapor d'água retirada pela parte superior da coluna de extração 19 na corrente de mistura de evaporação 9. A água residual 21 é retirada pelo fundo da coluna de extração 19.

Na Figura 1, os significados são como se segue:

1- nitrocelulose com umidade aquosa (SW)

- 2- solvente novo (LP)
- 3- solvente saturado de água (LW)
- 4- solução de NC bruta (RL)
- 5- recipiente de agitação (B)
- 5 6- estágio 1 de evaporador de película em queda (V1)
- 7- estágio 2 de evaporador de película em queda (V2)
- 8- solução de NC acabada (FL)
- 9- mistura de evaporação (DG)
- 10- mistura condensada (KG)
- 10 11- recipiente de separação (A)
- 12- solvente saturado de água (LV)
- 13- vapor de solvente, opcionalmente contendo água (LD)
- 14- evaporador de solvente (V3)
- 15- água saturada de solvente (WA)
- 15 16- condensação (K)
- 17- meio de aquecimento (HM)
- 18- vapor d'água
- 19- coluna de extração
- 20- mistura de vapor de solvente e vapor d'água
- 20 21- água residual

O processo de acordo com a invenção é apropriado para os tipos de NC usualmente exigidos pela indústria de revestimentos e de tintas de impressão se estes são entregues como soluções acabadas livres de álcool ou

25 plastificante tendo um baixo conteúdo de água. Em particular, são costumeiros para este propósito os tipos de nitrocelulose (de acordo com DIN ISO 14446) E 12 a E 38, e além disso M 15 a M 38 e particularmente A 15 a A 38.

30 Exemplos

Na Tabela 1, os exemplos 1 a 4 mostram os resultados de uma preparação contínua de soluções de NC acabadas 8 provenientes de soluções de NC brutas produzidas em cada caso com nitrocelulose com umidade aquosa 1 e acetato de

35 etila como solvente novo 2 e/ou solvente saturado de água 3 pelo processo de acordo com a invenção.

Tabela 1

	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4
Tipo de NC (nitrocelulose com umidade aquosa)	E 28	E 34	M 34	A 30
Conteúdo de dessensibilizante (% em massa)	33,5 de água	35,1 de água	32,1 de água	29,9 de água
Solvente usado	acetato de etila	acetato de etila	acetato de etila	acetato de etila
% massa de corrente de solvente novo 2 para corrente de vapor de solvente 13	100	100	100	100
% massa de corrente de solvente 3 para corrente de vapor de solvente 12	15	20	15	10
Conteúdo (em % massa) de solução de NC bruta Resíduo	NC 7,5 água 6,3 Solvente	NC 7,3 água 6,5 Solvente	NC 8,0 água 6,3 Solvente	NC 8,6 água 6,1 Solvente
Conteúdo (em % massa) de solução de NC acabada Resíduo	NC 30,8 água 0,4 Solvente	NC 30,0 água 0,5 Solvente	NC 31,5 água 0,4 Solvente	NC 32,1 água 0,3 Solvente

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de soluções de nitrocelulose tendo um baixo conteúdo de água por um método térmico, compreendendo as etapas de (a) processar
5 ou tratar (5) uma nitrocelulose úmida (1) tendo uma proporção de água de 25 a 45% em massa em ou com um solvente (2, 3) para dar uma solução de nitrocelulose bruta (4) tendo uma proporção de nitrocelulose de 3,5 a 12,5% em massa, e depois (b) submeter a solução de
10 nitrocelulose bruta (4) a um processo de evaporação por destilação pelo menos parcial (6, 7), e (c) retirar uma solução de nitrocelulose acabada (8) formada com uma proporção de nitrocelulose de 20 a 35% em massa e uma proporção residual de água de até 1% em massa do
15 respectivo último estágio (7) do processo de evaporação, caracterizado pelo fato de o processo de evaporação por destilação ser executado por um evaporado selecionado de um evaporador de película em queda de pelo menos 1 estágio, um evaporador de película em queda em
20 contracorrente, um evaporador de corrente descendente, um evaporador de tubo helicoidal, um evaporador tipo placa, ou um evaporador de película em ascensão.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de 40 a 80% em massa da
25 respectiva quantidade predeterminada a ser evaporada totalmente da solução de nitrocelulose bruta (4) ser evaporada no primeiro estágio do evaporador de película em queda (6).
3. Processo, de acordo com qualquer uma das
30 reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de os evaporadores de película em queda, na evaporação preferida de película em queda de 2 estágios, o primeiro e segundo estágios (6) e (7) de evaporadores de película em queda operarem sob pressões individualmente diferentes
35 ou idênticas na faixa da respectiva pressão atmosférica ambiente aumentando até 2,5 bar.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de a mistura de evaporação (9) ser, em cada caso, transportada em contracorrente para película de solução de nitrocelulose bruta (4) e ser retirada separadamente de cada evaporador de película em queda (6, 7).

5 5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de a mistura condensada (10) preferivelmente resfriada subseqüentemente abaixo de 30°C ser alimentada num recipiente de separação (11) para separação de fase
10 contínua e solvente saturado com água (3) lá separado ser dirigida de volta para o recipiente de agitação (5) para produção da solução de nitrocelulose bruta (4).

6. Processo, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de uma quantidade de 0 a 100% em massa do solvente novo (2), mas preferivelmente de 50 a 100% em massa do mesmo, e opcionalmente adicionalmente ainda uma porção de solvente saturado com água (12) saída da quantidade de solvente
20 saturado com água (3) numa quantidade de 0 a 35% em massa ser evaporada no evaporador de solvente (14) para dar um vapor de solvente (13).

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de a
25 corrente de vapor de solvente (13) passar pelos evaporadores de película em queda (6, 7) como contracorrente de vapor de extração ou arraste para a fase líquida, mas preferivelmente somente no último estágio de evaporador de película em queda (7).

30 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de se usar acetato de etila como solvente (2, 3, 12).

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de os tipos
35 de nitrocelulose padronizados de acordo com DIN ISO 14446 e indicados dentro das faixas E 12 a E 38, M 15 a M 38 e A 15 a A 38 serem usados como nitrocelulose úmida

(1).

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de o solvente ser extraído com vapor d'água da fase aquosa
5 (15) separado continuamente no recipiente de separação (11) e ser dirigido de volta em forma de vapor na corrente de mistura de evaporação (9).

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de as
10 quantidades de calor a serem removidas da mistura de evaporação (9) e da mistura condensada (10) serem utilizadas para pré-aquecer a solução de nitrocelulose bruta (4) e a corrente de solvente novo (2) e
15 opcionalmente a corrente de solvente saturado com água (12).

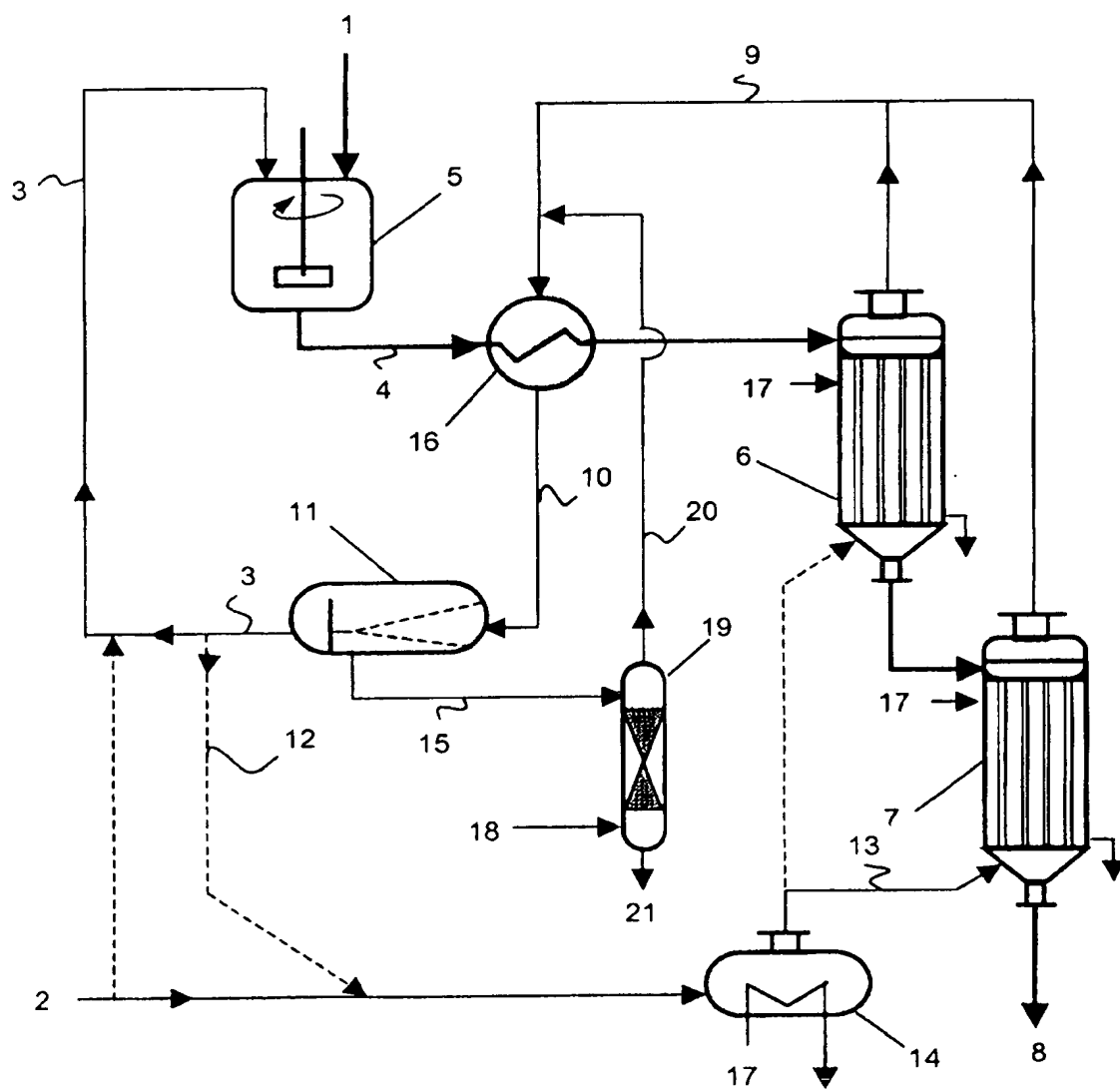


FIG.1

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE NITROCELULOSE TENDO UM BAIXO CONTEÚDO DE ÁGUA POR UM MÉTODO TÉRMICO".

A presente invenção refere-se à preparação contínua de
5 soluções acabadas de nitrocelulose livres de álcool e
plastificante tendo um conteúdo de água particularmente
baixo por evaporação de película em queda por destilação
parcial de soluções de nitrocelulose bruta, opcionalmente
como emulsões, comparativamente ricas em água que são
10 preferivelmente providas dissolvendo nitrocelulosas das
formas costumeiramente sólidas oferecidas, que são
conhecidas por serem inicialmente úmidas como resultado
da preparação, preferivelmente em acetato de etila.