

308464

PATENTE DE INVENCION

Ref: Your Case No. 19.855



308464

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para la producción de artículo...
laminar decorativo".

=====

Solicitante: FORMICA CORPORATION, entidad norteamericana, residente
en 4614 Spring Grove Avenue, Cincinnati, Estado de Ohio
EE.UU. de A.

=====

Esta invención se refiere a artículos lamina-
dos decorativos novedosos, unitarios, consolidados
por calor y presión, y a procedimientos para preparar
tales artículos.

5. Más particularmente, esta invención se refiere

308464 - 2 -



- a laminados decorativos novedosos, consolidados por calor y presión, de capas múltiples, ligados con resinas termofijas, adecuados para su uso en exteriores en donde la superficie decorativa comprende un miembro de lámina de impresión cubierto con una película substancialmente transparente, de fluoruro de polivinilo, ligada directamente a dicho miembro de lámina de impresión por medio de una resina adhesiva termofija, que en su estado no curado es una composición resinosa curable que comprende ya sea un copolímero vinílico termoplástico, esencialmente lineal, reactivo, insoluble en agua, y una cantidad entrelazadora ya sea de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo o hexametoximetilmelamina o una composición de resina de poliéster adhesiva, no cristalina, normalmente sólida, autoentrelazadora, preparada esterificando (1) de aproximadamente 34 a 49% molar de un alcohol dihidrico cicloalifático, (2) de aproximadamente 1 a 16% molar de un alcohol dihidrico alifático lineal, asimétrico, (3) de aproximadamente 30 a 49% molar de un ácido dicarboxílico alfa,, beta-etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste de ácido fumárico y ácido itacónico y (4) de aproximadamente 1 a 20% molar de un ácido dicarboxílico cicloalifático, en donde el porcentaje total molar de todos los componentes es 100%.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Las muchas variedades comercialmente disponibles de películas de fluorocarburo polimérico han hecho posibles los materiales de acabado substancialmente transparentes que son resistentes a las condiciones extre-

30.

308464

- 3 -



5. mas de interperie en aplicaciones exteriores, tales como acabado para metales, materiales fibrosos y plásticos en estructuras arquitectónicas, decorativas o industriales. El fluoruro de polivinilo es un ejemplo de una película de fluorocarburo que ha disfrutado de una amplia aceptación debido a su capacidad de mantener una dureza y flexibilidad adecuadas en amplios márgenes de temperaturas y otras condiciones de usos exteriores. Además tales películas son resistentes a las sustancias químicas y a los solventes comunes, mantienen el nivel necesario de estabilidad hidrolítica, y pueden obtenerse en una forma substancialmente transparente y no pigmentada.
- 10.

15. A fin de exhibir un patrón decorativo subyacente así como también para obtener las anteriores propiedades, es importante lograr una ligadura firme entre la capa superficial de fluoruro de polivinilo substancialmente transparente y el miembro de lámina de impresión. Para este propósito, se han sugerido varias resinas adhesivas transparentes del tipo epoxi, acrílicas y de poliéster. Sin embargo, a pesar de la ligadura generalmente excelente que se logra mediante el uso de los tipos anteriores de resinas adhesivas, cuando se emplean para ligar películas de fluoruro de polivinilo pigmentado o del tipo opaco a miembros de lámina de impresión decorativa u otros materiales de substratos, permanece la necesidad de un agente adhesivo que efectivamente ligue la calidad substancialmente transparente de película de fluoruro de polivinilo a los miembros de lámina de impresión decorativos emple-
- 20.
- 25.
- 30.



dos en los artículos laminados decorativos resistentes a la interperie.

- Uno de los objetos de la presente invención es proveer un artículo laminado decorativo, resistente a la interperie, que tiene una película superior substancialmente transparente de un fluorocarburo polimérico que está firmemente ligado a un miembro de láminas de impresión subyacente de tal modo que todo el ensamble, cuando se consolida con calor y con presión, mediante un miembro base que imparte rigidez, será útil en una amplia escala de aplicaciones exteriores arquitectónicas, decorativas e industriales. Otro objeto de esta invención es proveer un procedimiento para preparar un artículo laminado decorativo, unitario, resistente a la interperie, que tenga las propiedades y la composición anteriormente mencionadas. Estos y otros objetos de la presente invención serán discutidos en mayor detalle más adelante.

- De conformidad con esta invención, estos objetos se logran mediante un artículo laminado decorativo, unitario, consolidado por calor y presión, y resistente a la interperie, que comprende (I) un miembro de base que imparte rigidez, (II) un miembro de lámina de impresión ligado a dicho miembro de base y revestido con una composición substancialmente curada que, en su estado no curado, es uno de los tipos de mezclas adhesivas curables definidas más adelante y (III) una película superior substancialmente transparente de fluoruro de polivinilo adherible, uno de cuyos lados adheribles está directamente ligado a dicho miembro de lámina

308464

- 5 -



de impresión por medio de dicha mezcla adhesiva.

La mezcla adhesiva curable que puede emplearse en los artículos y procedimientos de esta invención puede comprender ya sea un copolímero definido como:

5. (A) un copolímero esencialmente lineal, reactivo, insoluble en agua de (1) aproximadamente 50% a 98% en peso de un comonomero endurecedor monoetilénicamente insaturado que no contiene grupos funcionales reactivos con el componente (B), (2) de aproximadamente 50% a 2% en peso de un comonomero monoetilénicamente insaturado que contiene por lo menos un grupo funcional reactivo con el componente (B), (3) de aproximadamente 0% a 45% en peso de un comonomero ablandador monoetilénicamente insaturado que no contiene grupos funcionales reactivos con el componente (B), en donde la suma de las cantidades de (1), (2) y (3) es 100%, y (B) es una cantidad entrelazadora de un miembro seleccionado del grupo que consiste de 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y hexametoximetilmelamina; (que de aquí en adelante se denominarán "copolímero lineal"); o una resina de poliéster que comprende el producto de esterificación de: (A) aproximadamente 34 a 49 moles por ciento de un alcohol dihidrico cicloalifático, (B) de aproximadamente 1 a 16 moles por ciento de un alcohol dihidrico alifático lineal, asimétrico, (C) de aproximadamente 30 a 49% molar de un ácido dicarboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste de ácido fumárico y ácido itacónico, y (D) de aproximadamente 1 a 20% molar de un ácido dicarboxílico ciclo-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 6 -



lifático en donde el porcentaje molar total de todos los componentes es de 100%; (de aquí en adelante denominado "resina de poliéster").

5. La película de fluoruro de polivinilo empleada en la práctica de esta invención es un material comercialmente disponible que tiene un espesor de aproximadamente 0,5 a 4 micras. La calidad particular de la película es aquella que es clara o substancialmente transparente, es decir, una película que no esté pigmentada. Además, la película de fluoruro de polivinilo debe ser pretratada para hacer por lo menos adherible un lado de la misma. Mediante el término "adherible" se pretende representar cualquier condición impuesta sobre una superficie de la película por varias técnicas físicas o químicas para hacer la superficie de la película susceptible a ligarse con substratos convencionales, entre los cuales se encuentran incluidos los materiales celulósicos, v.gr., madera, papel, cartón prensado y semejantes; metales, v.gr., acero galvanizado, aluminio y similares; plásticos flexibles, fieltro, papeles y semejantes, así como también superficies resinosas convencionales termoplásticas y termofijas.
- 10.
15. Los métodos de manufactura del fluoruro de polivinilo útiles en la presente invención son bien conocidos en el arte y por lo tanto no necesitan describirse aquí. Los diversos tratamientos utilizados para hacer una o ambas superficies de películas de fluoruro de polivinilo adheribles también se conocen en el arte.
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 7 -



- De tal modo, en el arte anterior se describe un método para hacer un lado de una película de fluoruro de polivinilo adherible sin afectar la no adherencia del otro lado haciendo pasar la película alrededor de un tambor rotativo eléctricamente conectado a tierra, mientras que la cara externa se carga eléctricamente haciéndola pasar junto a un electrodo de corriente directa, causando que la película se adhiera fuertemente al tambor. La película a continuación se hace pasar a una cierta distancia del juego de electrodos tubulares que llevan una corriente alterna. Se hace fluir nitrógeno a través de los tubos y hacia el espacio entre los electrodos y el tambor. La película entonces se conduce hacia afuera del tambor conectado a tierra. Una variación del procedimiento anterior comprende exponer las películas de hidrocarburos fluorados polimerizados, a una descarga eléctrica en una atmósfera que tiene un contenido de humedad limitado, haciendo pasar la película alrededor de un tambor rotativo conectado a tierra que sirve como electrodo negativo, con uno o más de electrodos positivos fijados a una cierta distancia del tambor y paralelos al eje de rotación. Durante este tratamiento, la atmósfera que tiene contenido de humedad limitado se renueva constantemente a través de las salidas cerca de los electrodos.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

Un método conveniente para determinar si una superficie de película de fluoruro de polivinilo es adherible para los propósitos de la presente invención, es comparar el comportamiento de una película

- 30.

308464



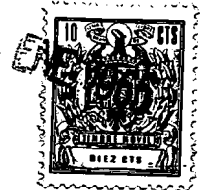
- desconocida (X) con el comportamiento de una película (N) que se conoce y se sabe que no es adherible. Ambas películas se limpian con una tela saturada con una solución de 30% en peso de alcohol n-propílico en agua. Después de dejar secar la película, se exprime una gota de la misma solución a partir de un gotero sobre una superficie de cada película. Si la película (X) es adherible, la gota será distribuida a una rapidez de aproximadamente el duplo de las de la película (N), es decir, el área cubierta por la gota sobre la película (X) será el duplo del área cubierta sobre la película (N) en el mismo espacio de tiempo. Por ejemplo, después de aproximadamente 10 a 20 segundos con respecto al tiempo de aplicación de la gota, si ambas películas no son adheribles, las gotas se repartirán aproximadamente a la misma velocidad en cada aplicación.

- Pueden emplearse películas de fluoruro de polivinilo substancialmente transparentes para impartir adherencia sobre uno o ambos lados. Cuando la película con un sólo lado adherible se emplea, el lado adherible, por supuesto, será el lado que está ligado al miembro de lámina de impresión.

- Se utilizan miembros de lámina de impresión convencionales para formar un artículo laminado decorativo de la presente invención. Entre los materiales adecuados están las substancias celulósicas, tales como papel de alfa-celulosa regenerada, absorbente, de alta calidad, que se ha impreso con un diseño o teñido o pigmentado para impartirle un color sólido al mismo.

308464

- 9 -



- Otro material de lámina de impresión útil es una lámina de filamentos fibrilados hilados en húmedo, de un polímero de acrilonitrilo. Estas láminas de fibra acrílica se conocen en el arte de hacer papel. Otros materiales son papel Kraft, telas de algodón, tela de lino, tela de fibra de vidrio, fibras de resina de poliéster, fibras de superpoliamida lineal y otros semejantes. Pueden emplearse diseños o dibujos impresos que tienen una escala ilimitada de efecto artístico, siempre que las tintas u otra materia colorante, contenida en las mismas no se sangre en las composiciones resinosas curables con las cuales la lámina se satura subsecuentemente y/o se reviste. Debe notarse que estas tintas o colorantes preferiblemente serán resistentes al opacamiento bajo condiciones exteriores. Además, los filamentos que forman las láminas de impresión pueden contener cantidades menores de materiales tales que estén normalmente presentes en las fibras textiles, v.gr., deslustradores, agentes antiestáticos, y otros semejantes, mientras que las láminas de impresión mismas pueden también contener cantidades menores de cualquiera de los agentes ablandadores, aprestos, materiales de revestimiento y otros semejantes, comunmente empleados en la manufactura de papel.
5. Los miembros de lámina de impresión pueden utilizarse como tales o pueden ser preimpregnados con resinas termofijas conocidas de aminotriazina-aldehído. Estas son resinas sintéticas en donde una o más aminotriazinas que contienen por lo menos 2 grupos amídogeno, cada uno con por lo menos un átomo de hidró-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 10 -



5. geno reaccionable con aldehído unido al átomo de nítrógeamídógeno, v.gr., melamina, se han hecho reaccionar con un aldehído tal como formaldehído, para producir un condensado resinoso potencialmente termofraguable, es decir, uno que se haya llevado a una etapa intermedia de condensación, con lo cual permanece como un material resinoso soluble o fácilmente dispersable en sistemas acuosos, mientras que también permanece capaz de ser convertido, bajo condiciones adecuadas de calor y presión, a una forma substancialmente insoluble e infusible.

10. La melamina es el reactivo de aminotriazina preferido para preparar los productos de reacción resinosos de aminotriazina-aldehído parcialmente polimerizados, durables térmicamente o potencialmente y parcialmente curables térmicamente, que se emplean para impregnar la lámina de impresión, pero pueden también utilizarse como reactivos otras aminotriazinas, v.gr., melaminas mono-, di y trisubstituidas, tales como las mono-, di- y trimetilmelaminas, y otros semejantes;
15. guanaminas tales como formoguanamina, acetoguanamina, benzoguanamina y otras semejantes, así como también mezclas de aminotriazinas. Similarmente, el formaldehído como tal o bien como una solución acuosa, es el reactivo de aldehído preferido, pero pueden también emplearse otros aldehídos, v.gr., acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, benzaldehído, y otros semejantes, o compuestos que engendran a aldehídos, v.gr., paraformaldehído, hexametilentetramina y otros semejantes. Las propiedades deseadas en el producto terminado y las
- 20.
- 25.
- 30.

308464



consideraciones económicas se encuentran entre los elementos que determinarán la selección de una aminotriazina y un aldehído particular empleados.

5. La relación molar de aldehído a aminotriazina en el producto de reacción resinoso no es crítica, y puede estar dentro del orden de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 6:1, respectivamente, dependiendo de la naturaleza de los materiales de partida y de las características deseadas en el producto final,
10. pero se prefiere que la relación molar de aldehído a aminotriazina esté dentro del orden de aproximadamente 1,5:1 a aproximadamente 3:1, respectivamente.

15. Las condiciones convencionales de reacción se observan para preparar la resina termofraguable de aminotriazina-aldehído. Así, el aldehído y la aminotriazina pueden hacerse reaccionar en calor a temperaturas que varían de aproximadamente 40°C a temperatura de reflujo, es decir, aproximadamente 100°C, durante períodos que varían de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 minutos, a un pH que varía de aproximadamente 7 a aproximadamente 10, preferiblemente en un medio acuoso. Puede utilizarse cualquier substancia que produzca una solución acuosa alcalina para efectuar las condiciones de reacción alcalina,
20. por ejemplo, óxidos de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos, hidróxidos de sales con ácidos débiles, v.gr., hidróxido de sodio, potasio o calcio o carbonato de sodio o potasio. Pueden también emplearse mono-, di- o triaminas, v.gr., trietanolamina, poliaminas alcalinas o poliaminas polialcalinas, v.gr.,
- 25.
- 30.

308404



3,3'-iminobisisopropilamina y similares, para efectuar las condiciones de reacción alcalinas. Cuando es necesario, pueden también emplearse sustancias ácidas tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido acético y otros semejantes, o sus sales, para regular el pH.

Si se desea, la resina termofraguable de aminotriazina-aldehído puede modificarse mediante la adición a la misma, de plastificadores tales como alfa-alquil-D-glucósidos, v.gr., alfa-metil-D-glucósido, derivados metiléticos de sulfonamidas, v.gr., N-metilol-p-tolén-sulfonamida (que puede ser formada in situ mediante la adición de p-toluensulfonamida a la mezcla de reacción de aminotriazina-aldehído), o combinaciones de estos glucósidos y metilolsulfonamidas. Además, la resina termofraguable de aminotriazina-aldehído puede también contener catalizadores de curación, tales como ácido fosfórico, ácido ftálico, ácido p-toluensulfónico, mezclas de alquilalquilolaminas terciarias, v.gr., dietil-etanolamina, con ácidos, v.gr., ácidos acético, y semejantes, aún cuando en la mayoría de los casos se preferirá la resina no catalizada.

Cuando el miembro de lámina de impresión es pre-impregnado con la resina de aminotriazina-aldehído se emplean condiciones de impregnación y cantidades de impregnación convencionales. Así, la lámina de impresión será impregnada con una cantidad de aproximadamente 35% a 65% en peso, de preferencia de aproximadamente 40% a 50% en peso, con base en el peso seco total de la lámina impregnada, de la composición

308464



- resinosa curable. Después de la impregnación, la lámina será secada a una temperatura suficientemente elevada de modo que substancialmente toda la humedad será expulsada pero no tan elevada como para que la resina curable impregnante esté demasiado adelantada en su curación, es decir, al punto en el cual esta mezcla de reacción resinosa no exhibirá un flujo satisfactorio bajo la presión relativamente elevada encontrada en el paso de laminación subsecuente. Un método preferido para secar y parcialmente hacer avanzar la composición resinosa curable sobre la lámina de impresión comprende un solo paso en donde la lámina de impresión impregnada se seca a una temperatura que varía de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C, durante un período de aproximadamente 20 a 5 minutos, correspondiendo las bajas temperaturas a los tiempos más largos y viceversa, aún cuando se pueden lograr los mismos resultados en varios pasos también.
20. Las mezclas adhesivas curables utilizadas para impregnar y revestir el miembro de lámina de impresión (o solamente para revestir si la lámina de impresión se ha pre-impregnado con una resina de aminotriazina-aldehído), comprenden ya sea la resina copolimérica insoluble en agua o la resina poliéster definida anteriormente. Estas resinas pueden prepararse como sigue:
- RESINA DE COPOLIMERO LINEAL
- La resina de copolímero lineal, insoluble en agua, reactiva, comprende una mezcla de dos componentes

308464



- esenciales, designados como (A) y (B). El c
- (A) es un copolímero termoplástico esencialmente lineal, insoluble en agua, preparado a partir de aproximadamente 50% a 98% en peso, preferiblemente de aproximadamente 65% a 85% en peso, de (1) un comonomero endurecedor, monoetilénicamente insaturado, que no contiene grupos funcionales reactivos con grupos funcionales de componente de entrelazamiento (B), v.gr., N-hidroximetilo, N-alcoximetilo, o grupos epoxi, y de aproximadamente 50% a 2% en peso, preferiblemente de aproximadamente 35% a 10% en peso, de (2) un comonomero monoetilénicamente insaturado, que contiene un grupo funcional que es reactivo con grupos funcionales del componente de entrelazamiento (B) v.gr., grupos N-hidroximetilo, N-alcoximetilo, o epoxi.
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Por comonomero "endurecedor" se quiere dar a entender un monómero, el homopolímero del cual tienen una temperatura de transición de vidrio T_g ; véase Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers" (New York: John Wiley & Sons, Inc., 1960), páginas 61-71 por arriba de aproximadamente 30 a 35°C, y que tiende a formar polímeros duros relativamente inflexibles. El comonomero preferido (1) es metacrilato de metilo. Sin embargo, pueden emplearse además de, o en vez del metacrilato de metilo, otros ésteres alquílicos inferiores de ácido metacrílico, en donde el grupo alquilo inferior contiene de 1 a 4 átomos de carbono, v.gr., metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de isobutilo, y similares, así como mezclas de los mismos. Otros comonomeros
- 20.
 - 25.
 - 30.

308464



endurecedores que pueden utilizarse en lugar de o en mezcla con los ésteres alquílicos inferiores del ácido metacrílico, incluyen estireno, alquilestirenos tales como p-metilestireno y similares, halogenoestirenos tales como cloroestireno y similares, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilato de t-amilo, acrilato de t-butilo, acrilato de t-amilo, metacrilato de bencilo, cloruro de vinilo, y similares.

El comonomero (2) es un ácido acrílico, incluyendo alcacrílico, halogenoacrílico, y similares, o una mezcla de tales monómeros, y además es preferiblemente un comonomero endurecedor. Los monómeros preferidos que contienen grupos reactivos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido alfa-cloroacrílico, y similares.

Si se desea, el copolímero reactivo puede incluir también (3) un comonomero de ablandamiento monoetilénicamente insaturado, es decir, un monómero, el homopolímero del cual tiene una temperatura de transición de vidrio menor que aproximadamente 15 a 20°C, y que tiende a formar polímeros blandos, relativamente flexibles, dicho comonomero de ablandamiento no conteniendo grupos funcionales que sean reactivos con los grupos funcionales del componente de entrelazamiento (B), v.gr., grupos N-hidroximetilo, N-alcoximetilo, o epoxi. Estos monómeros de ablandamiento comprenden preferiblemente un éster alquílico de ácido acrílico, en donde el grupo alquilo contiene de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de

3 08464



5. n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de octilo, acrilato de dodecilo, y similares, así como mezclas de los mismos, y pueden estar presentes en el copolímero en cantidades que varían de 0% a aproximadamente 45 % en peso, y preferiblemente de aproximadamente 5% a aproximadamente 25% en peso, con base en el peso total de monómeros en el copolímero, dependiendo de las propiedades o combinaciones de propiedades, v.gr., dureza acoplada con flexibilidad, deseadas en el producto final. El comonómero (3), si se emplea, reemplazará generalmente parte del comonómero (1), pero en cualquier caso, el copolímero contendrá no menos que aproximadamente 50% en peso, con base en el peso total de los monómeros en el copolímero, de monómero o monómeros de endurecimiento. Además, en cada caso, la cantidad total de comonómeros (1) y (2) o (1), (2) y (3) empleada, será igual a 100%.

20. Las técnicas de polimerización por emulsión y solución adecuadas para la preparación de copolímeros reactivos del tipo empleado para practicar la presente invención, a partir de monómeros tales como aquellos indicados anteriormente, son tan numerosos y también conocidos en el arte que aquí es necesario sólo un tratamiento muy elemental de dichas técnicas.

25. En general, cuando se utiliza un sistema de emulsión, los comonómeros seleccionados se emulsifican en agua, utilizando de aproximadamente 1% a aproximadamente 10% en peso, con base en el peso total de los monómeros presentes, de un agente emulsificante convencional. Este agente emulsificante puede ser no iónico, v.gr,

30.

308464



5. un alquilfenoxipolietoxietanol que tiene grupos alquilo de aproximadamente 7 a aproximadamente 18 átomos de carbono de longitud, y de aproximadamente 6 a aproximadamente 60 unidades de oxietileno, tales como los heptilfenoxipolietoxietanoles, metiloctilfenoxipolietoxietanoles, dodecilfenoxipolietoxietanoles, y similares; un derivado de ácido graso de cadena larga del sorbitol, tal como monolaurato, monopalmitato, monoestearato, triestearato de sorbitan y similares; un derivado de óxido de etileno de un compuesto polihidroxílico ete-
10. rificado o esterificado, que tiene una cadena de carbono hidrofóbica, tal como monolaurato, monopalmitato, monoestearato de polioxietilensorbitan y similares, aniónicos, v.gr, laurilsulfonato de sodio, isopropilnaftalensulfonato de sodio, sulfosuccinato de di-2-etilhexilsodio, y similares, o catiónicos, v.gr, fosfato de estearamidopropildimetil-2-hidroxiethylamonio y el correspondiente nitrato, cloruro de estearildimetilbencilamonio, y similares, así como mezclas de los
15. mismos.
- 20.

25. Los comonomeros emulsificados se copolimerizan por medio de una cantidad catalítica de un catalizador o sistema catalítico de polimerización por radicales libres, convencional, v.gr, un peróxido inorgánico u orgánico, tal como peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumeno, y similares, un azonitrilo, tal como alfa, alfa'-azobisisobutironitrilo y similares, un persulfato inorgánico, tal como persulfato de amonio, persulfato de sodio, persulfato
30. de potasio, y similares, o un sistema catalítico redox,



tal como metabisulfito de sodio-persulfato de potasio y similares. El catalizador o sistema catalítico particular seleccionado, puede utilizarse generalmente en cantidades que varían de aproximadamente 0,01% a

5. aproximadamente 3% en peso, con base en el peso total de los comonómeros presentes. La reacción de polimerización puede realizarse a una temperatura que varía de aproximadamente 0°C a aproximadamente 100°C, preferiblemente de aproximadamente la temperatura ambiente (25°C) a aproximadamente 70°C, y la emulsión se agitará preferiblemente durante la reacción.

La polimerización de los comonómeros seleccionados en solución se logra disolviéndolos, junto con una cantidad catalítica de un catalizador de polimerización por radicales libres convencional, v.gr, uno de los peróxidos orgánicos mencionados anteriormente, en un solvente orgánico, inerte, adecuado, tal como acetona, metiletacetona, metilisobutilcetona, benceno, tolueno, xileno, mezcla de xileno-isobutanol, y similares, y calentando la solución resultante a una temperatura de aproximadamente 60°C a aproximadamente 190°C hasta que se ha realizado el grado deseado de polimerización.

15. Los copolímeros obtenidos mediante la técnica de polimerización por emulsión descrita anteriormente, pueden tener pesos moleculares que varían de aproximadamente 25.000 a aproximadamente un millón o más, según se determina por mediciones de la viscosidad intrínseca [véase Flory, "Principles of Polymer Chemistry" (Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1953) páginas 308 a 311.] mientras que los copolímeros en so-
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 19 -



MAY 1965

lución correspondiente tendrán generalmente pesos moleculares que varían de aproximadamente 10.000 a aproximadamente 1,000.000, según se determina también por mediciones de viscosidad intrínseca.

5. El segundo componente esencial de la mezcla adhesiva, curable, es decir el componente (B), es un agente de entrelazamiento que puede ser uno de dos materiales o una mezcla de los mismos. Un agente de entrelazamiento es un 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, según se ilustra particularmente por 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo.

10. Un agente de entrelazamiento adicional es hexametoximetilmelamina. Este compuesto es un material comercialmente disponible, y los métodos para su preparación son bien conocidos en el arte. Este material es el éter hexaalquílico de hexametilolmelamina y representa el mayor grado de metilolación y alquilación obtenible de la molécula de melamina. Se han desarrollado y son bien conocidos en el arte anterior, varias modificaciones y mejoras sobre el procedimiento básico para la preparación de hexametoximetilmelamina.

15. La mezcla adhesiva, curable, utilizada para revestir la lámina fibrosa de impresión, se prepara dispersando el agente de entrelazamiento en emulsión copolimérica o, cuando el copolímero ha sido preparado a partir de una solución disolvente orgánica, disolviendo el copolímero y el agente de entrelazamiento en un disolvente orgánico inerte, fácilmente volátil, v.gr, uno que tenga un punto de ebullición a presión atmos-



- férica comprendido entre aproximadamente 60°C y 190°C, preferiblemente entre aproximadamente 90°C y 120°C. Dichos solventes incluyen acetona, metiletilcetona, dietilcetona, benceno, tolueno, xileno, acetato de etilo, éter monometílico de etilenglicol, dioxano y similares, o una mezcla de dos o más de dichos solventes.
5. Como una tercera alternativa, cuando el copolímero de reacción se prepara mediante la técnica de polimerización por emulsión, la emulsión o dispersión que contiene al copolímero puede coagularse primeramente, v.gr, mediante la adición de acetona, y el copolímero separarse después a partir del coágulo y disolverse en un solvente orgánico inerte. El agente de entrelazamiento se añade después. La relación ponderal del copolímero reactivo: agente de entrelazamiento en solución, puede variar de aproximadamente 85:15 a aproximadamente 60:40, respectivamente, y preferiblemente de aproximadamente 75:25 a aproximadamente 65:35, respectivamente mientras que, para la mayor parte de las aplicaciones,
10. la cantidad total del copolímero reactivo más agente de entrelazamiento presente en la solución de impregnación, puede variar de aproximadamente 15% a aproximadamente 60% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 25% a aproximadamente 50% en peso, con base en el peso total de dicha solución.
15. 20. 25.

Para aquellos expertos en el arte, será obvio que ya sea que se emplee un copolímero de alto o de bajo peso molecular, el contenido de sólidos de la mezcla adhesiva puede ajustarse por disolución o concentración para obtener una viscosidad de revestimiento

30.

308464

- 21 -



5. adecuada. Por lo tanto, los pesos moleculares y el contenido de sólidos pueden variar ampliamente. Sin embargo, cuando se emplea un papel de lámina impresa no impregnada, las soluciones solventes orgánicas de los copolímeros reactivos preparados mediante la técnica de polimerización en solución, se requieren debido a que el peso molecular generalmente superior de los copolímeros de emulsión
10. prohíbe su empleo como agente de impregnación. Cuando la lámina impresa ha sido pre-impregnada, puede emplearse una solución orgánica del copolímero o bien una emulsión del copolímero (látex).

RESINA DE POLIÉSTER

15. La resina de poliéster es una resina de poliéster adhesiva, no cristalina, normalmente sólida, auto-entrelazable, que comprende el producto de esterificación de (1) de aproximadamente 34 a 49% molar de un alcohol dihidrico cicloalifático, (2) de aproximadamente 1 a 16% molar de un alcohol dihidrico alifático, lineal, asimétrico, (3) de aproximadamente 30 a 49% molar de un ácido dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste de ácido fumárico y ácido itacónico y (4) de aproximadamente 1 a 20% molar de un ácido dicarboxílico cicloalifático, en donde el porcentaje molar total de todos los componentes es de 100%.

- 20.
30. Son ilustrativos de los alcoholes dihidricos cicloalifáticos del componente (1) de la resina de poliéster, ciclohexanodiol-1,2; ciclohexanodiol-1,3; ciclohexanodiol-1,4; ciclohexanodimetanol-1,2; ciclohe-

308464



5. xanodimetanol-1,3; ciclohexanodimetanol-1,4; ciclohexanodietanol-1,4; bisfenol A hidrogenado [identificado además como isopropilidimbis (p-hidroxiciclohexano)] y similares. Los grupos hidroxilo en el bisfenol A hidrogenado están generalmente en la posición p,p' cuando se aseguran de fuentes comerciales.

10. Además, se pueden utilizar los bisfenoles hidrogenados. Estos alcoholes dihidricos cicloalifáticos pueden utilizarse ya sea individualmente o en combinación entre sí en las composiciones de la presente invención, pero el requerimiento con respecto a la relación de porcentaje molar es aún aplicable ya sea que se utilice uno o más alcoholes dihidricos cicloalifáticos.

15. Son ilustrativos de un alcohol dihidrico alifático, lineal y asimétrico del componente (2), 1,3-butilenglicol, 1,2-butilenglicol, pentanodiol-1,2, pentanodiol-1,3, pentanodiol-1,4, hexanodiol-1,3, hexanodiol-1,5, octanodiol-1,6, octanodiol-2,5, y similares. Estos alcoholes dihidricos asimétricos pueden utilizarse ya sea individualmente o en combinación entre sí, pero el requerimiento de proporción permanece igual en cualquier caso.

25. Los ácidos dicarboxílicos alfa,beta-etilénicamente insaturados del componente (3), pueden utilizarse ya sea separadamente o en combinación entre sí, y el requerimiento de proporción permanece igual.

30. Sin embargo, cuando se utiliza ácido itacónico como el ácido dicarboxílico alfa,beta-etilénicamente insaturado, la medida del alcohol dihidrico asimétrico

308464



1965

5. puede disminuirse proporcionalmente si se desea, ya que el ácido itacónico es por si mismo asimétrico y esta falta de simetría en el glicol y/o en el ácido itacónico los ayuda a producir la característica no cristalina en la composición de resina de poliéster de la presente invención.

10. Entre los ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos que pueden utilizarse en la resina de poliéster adhesiva como componente (4), se encuentran el ácido hexahidroorto-ftálico, ácido hexahidrometa-ftálico, ácido hexahidropara-ftálico y similares. Estos ácidos y otros comparables, pueden utilizarse ya sea individualmente o en combinación entre sí, pero la escala de porcentaje molar permanece aún ya que sea que se utilicen individualmente o conjuntamente.

15. Debe notarse que la cantidad total de los dos primeros componentes de la resina adhesiva de poliéster, es decir, los dos material de alcohol dihidrico, deben dar un total de aproximadamente 50% molar en la composición de resina de poliéster final producida. Análogamente, los dos componentes de ácido dicarboxílico deben dar un total de aproximadamente 50% molar, con base en la composición de resina de poliéster total. El total de los cuatro componentes, por supuesto, debe sumar 100%. En la preparación de las resinas adhesivas de poliéster, será deseable utilizar un pequeño exceso, de aproximadamente 5 o 10% de los componentes de alcohol dihidrico, con base en los cálculos estequiométricos requeridos, para lograr esterificación substancialmente completa, pero el exceso de ma-

20.

25.

30.

308464



5. teriales de alcohol dihidrico utilizado permanecerá sin reaccionar al terminar el procedimiento y no entrará en la composición final, y se separan preferiblemente para producir una composición de resina de poliéster normalmente sólida, no cristalina, autoentrelazable.

10. El término "autoentrelazable" según se utiliza en la descripción de la resina de poliéster adhesiva, se refiere a la capacidad de las resinas de poliéster insaturadas, para entrelazarse consigo mismas sin beneficio de un monómero de entrelazamiento, tal como estireno, metacrilato de metilo, ftalato de dialilo y similares. Obviamente no impide el empleo de un catalizador productor de radicales libres, tal como aquellos descritos en todas partes en la presente, siempre que se desee hacer uso de dicho catalizador para facilitar el entrelazamiento de estas composiciones de resina de poliéster.

15. Las resinas de poliéster insaturadas pueden y preferiblemente se utilizan sin beneficio de un monómero polimerizable, como adhesivos en artículos laminares, decorativos, resistentes al ambiente, de esta invención. Sin embargo, se puede utilizar cualquiera de los agentes de entrelazamiento convencionales, utilizados generalmente con resinas de poliéster insaturadas para propósitos diferentes a los propósitos de unidades laminares verticales, externas. Entre los monómeros polimerizables utilizados frecuentemente en relación con esto, con las resinas de poliéster insaturadas, están generalmente estireno, alquil- y halo-

20.

25.

30.

308464

- 25 -



5. genoestirenos substituidos en el anillo, y monómeros alílicos tales como maleato de dialilo, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo y similares. Ya que los agentes de entrelazamiento convencionales son generalmente solventes para la resina de poliéster autoentrelazable, el término "solvente orgánico" se utiliza en la presente para incluir estos agentes de entrelazamiento y los vehículos de solvente orgánico inerte para la resina de poliéster que se describen
10. más adelante, así como mezclas de los agentes de entrelazamiento y los solventes orgánicos inertes.

15. Para utilizar las resinas de poliéster autoentrelazables como materiales adhesivos en la preparación de los artículos laminares de esta invención, la resina de poliéster se disuelve primero en un agente de entrelazamiento convencional o un solvente orgánico inerte, adecuado, tal como benceno, tolueno, xileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetileno, nitrometano, dimetilformamida y similares. Una vez disuelta en este solvente o sus mezclas, la solución puede utilizarse por adición a la misma, antes de utilizarse, de cantidades catalíticas de catalizadores de peróxido convencionales, utilizados normalmente para este propósito general. En el grupo de catalizadores adecuados para este propósito se incluyen peróxido de benzoilo, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de di-ter-butilo, hidroperóxido de cumeno, peróxido-1 de 1-hidroxiciclohexilo y similares. Los peróxidos alifáticos son los que se prefieren particularmente. Pueden utilizarse si así se desea, combina-
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 26 -

23E



- ciones de catalizadores y aceleradores. La cantidad de catalizador utilizada puede variar de aproximadamente 1% a 10% en peso, con base en el peso total de los sólidos de resina y, preferiblemente entre aproximadamente 1 a 3%, con la misma base. El empleo de un catalizador puede evitarse utilizando condiciones de termopolimerización pero se logran mejores resultados mediante la combinación de condiciones térmicas y catalíticas.
5. Puede utilizarse cualquier método convencional v.gr, revestimiento por inmersión, brocheo, flujo, con rodillos, o aspersion, para revestir el miembro de lámina de impresión con la solución de la mezcla adhesiva, curable, que comprende el copolímero reactivo del agente de entrelazamiento. Cuando la lámina de impresión no ha sido pre-impregnada con la resina de aminotriazina-aldehído, se impregnará y se revestirá con aproximadamente 35% a aproximadamente 65% en peso, y preferiblemente de aproximadamente 40% a aproximadamente 50% en peso, con base en el peso seco total de la lámina impreganada, de la mezcla adhesiva, curable, que contiene la resina en un solvente orgánico. El grado deseado de impregnación y de revestimiento puede lograrse mediante uno o varios pasos de tratamiento y, según puede apreciarse fácilmente, cuando se hacen varios pasos, el contenido de sólidos de la solución e impregnación puede ser bajo, mientras que para operaciones de un solo paso se requerirán contenidos de sólidos superiores.
10. Cuando la lámina de impresión ha sido pre-im-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308464



- pregnada con una resina de aminotriazina-aldehído, se requerirá menor cantidad de la mezcla adhesiva, curable, sobre la superficie de la lámina de impresión. Un revestimiento de aproximadamente 54 a 215 g/m², preferiblemente de 75,5 a 162 g/m², será adecuado para
5. proveer adhesión de la lámina de impresión a un grado adherible de la película superior de fluoruro de polivinilo, substancialmente transparente, En cualquier caso, ya sea que la lámina de impresión haya sido pre-
10. impregnada o no, la cantidad de mezcla adhesiva resinosa será aquella cantidad necesaria para lograr una unión firme entre la película superior de fluoruro de polivinilo y la lámina de impresión, y obviamente puede variar dentro de límites amplios, dependiendo de
15. la selección de la lámina de impresión y el contenido de sólidos, y el peso molecular del copolímero reactivo.

- Después de la impregnación y/o revestimiento, la lámina de impresión será secada a una temperatura
20. lo suficientemente alta para que sea expulsado substancialmente todo el solvente orgánico inerte y aún lo suficientemente baja para que la resina curable no avance substancialmente en su curación, es decir, al punto en el cual esta mezcla resinosa no exhibirá en
25. flujo satisfactorio bajo las presiones relativamente altas encontradas en el siguiente paso de formación de unidad laminar, y así no fluirá lo suficiente para eliminar las pequeñas cacarañas, indentaciones y otras imperfecciones menores en la capa resinosa. Sin embargo, es deseable cierta cantidad de avance, es decir,
- 30.

308464

- 28 -



5. entrelazamiento entre el copolímero reactivo y el agente de entrelazamiento, antes del momento en el cual se consolide el ensamble laminar total en una prensa laminadora, ya que esto asegura que la composición resinosa y curable no será exprimida a partir del miembro de lámina de impresión en la prensa antes de ser curada de manera substancialmente completa. Además, ya que el entrelazamiento se realiza de manera regularmente rápida a temperaturas mayores que aproximadamente 100°C, es evidente que puede lograrse cualquier grado deseado de avance en el entrelazamiento y sea durante la etapa de secado, si se realiza el secado a temperaturas lo suficientemente elevadas, o después del momento en el cual la lámina de impresión cubierta con la mezcla adhesiva puede considerarse substancialmente seca, por medio de un período de calentamiento adicional a temperaturas substancialmente mayores que la temperatura ambiente, si el secado se realiza a temperaturas relativamente menores, v.gr, temperatura ambiente.

10. Se requiere un método de dos pasos para secar y hacer avanzar parcialmente la composición resinosa y curable sobre la lámina de impresión. El primero, o sea el paso de secado, involucra secar la lámina tratada a una temperatura que varía de aproximadamente la temperatura ambiente, es decir, aproximadamente 25°C a no más de aproximadamente 150°C durante aproximadamente 30 segundos a las temperaturas superiores en esta escala, hasta varias horas, v.gr, 4 horas o más, en el extremo inferior de la escala, dependiendo, por supuesto, del solvente empleado, así como de la tempe-

15.

20.

25.

30.



5. ratura de secado. Preferiblemente, el secado se logrará sometiendo la lámina impregnada a una temperatura de aproximadamente 80°C a aproximadamente 130°C durante aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 10 minutos. El segundo paso, durante el cual se hace avanzar a curación parcialmente la composición resinosa y curable sobre la lámina de impresión substancialmente seca, será realizado a una temperatura de aproximadamente 110°C a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 2 minutos a aproximadamente 10 minutos.

10. Según se indicó previamente, el secado y el avance parcial de la composición resinosa y curable utilizada para tratar la lámina de impresión, puede realizarse también en un paso en lugar de realizarse en etapas separadas. Sin embargo, debe tenerse cuidado de evitar el calentamiento de la lámina revestida hasta el punto en el cual el solvente orgánico inerte que es expulsado causa burbujas, ya que esto puede causar discontinuidad, que a su vez conduce a unión pobre particularmente si, al mismo tiempo, la composición resinosa y curable se hace avanzar al punto en el cual su flujo bajo las presiones relativamente altas aplicadas en el paso de laminación subsecuente, disminuye substancialmente. Así,, se realizará preferiblemente un paso de secado (acoplado con el avance parcial) a una temperatura que varía de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C durante aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 20 minutos.

20. Un procedimiento alternativo sería revestir un lado adherible de la película de superficie de flueruro

25.

30.



- de polivinilo, con la mezcla adhesiva, resinosa, termofijable, hacer avanzar parcialmente la curación de la resina, y después proceder con el paso de consolidación por calor y por presión, para unir la película sobreyacente a la lámina de impresión y la lámina de impresión al miembro de base que imparte rigidez. Este procedimiento se prefiere cuando el miembro de lámina de impresión ha sido pre-impregnado con una resina de aminotriazina-aldehído.
- 5.
10. Puede emplearse cualquiera de una pluralidad de materiales convencionales, como el miembro de base o de núcleo en los artículos laminares novedosos de esta invención. Esto se debe primariamente al hecho de que el miembro de base no puede conservarse cuando la unidad laminar se está utilizando, y también debido a que esta parte de la unidad laminar no se somete al mismo grado de desgaste que la superficie decorativa. El miembro de base funciona para impartir rigidez a la unidad laminar, y comprende un substrato sólido que
15. puede formarse o no antes del paso inicial de laminación, v.gr, una pluralidad de hojas de papel Kraft impregnada en todas las mismas y ligadas con una resina fenólica substancialmente curada completamente, que ha sido convertida al estado termofijo durante la etapa
20. de laminación inicial, una unidad laminar plástica, pre-curada, tal como unidades laminares de resina de poliéster termofija, reforzada con fibra de vidrio y similares, un producto de madera, tal como cartón prensado, cartones de desperdicios de madera o de partículas, madera enchapada, y similares, un cartón de base
- 25.
- 30.

308464

- 31 -

23



5. mineral, tal como un cartón de cemento-asbesto tratado con resina de epoxipoliamina, roca laminada, cartón de yeso y similares, o una combinación de estos substratos, v.gr, una combinación de una pluralidad de láminas de papel Kraft impregnadas con resina fenólica, sobre una pieza de cartón de cemento-asbesto, cartón de partículas, o similares.

10. Una clase altamente adecuada del miembro de base, comprende los miembros de base de papel impregnado con resina fenólica, mencionados anteriormente. Dichos miembros de base se unen preferiblemente con el miembro de lámina de impresión y la película superior, transparente, protectora, empleando, como miembro inferior de un ensamble de laminación individual, una o más láminas o capas de un papel Kraft de bajo costo, papel Kraft crepé, o ambos, que han sido impregnados con la menor cantidad de una resina fenólica y termofijable, capaz de proveer una buena unión en el ensamble de núcleo, v.gr, cantidades de resina fenólica que varían de aproximadamente 25% a aproximadamente 40% en peso, con base en el peso seco total del papel impregnado.

15. Ordinariamente se utilizarán de aproximadamente 5 a aproximadamente 8 láminas de papel impregnado con resina fenólica, proveyendo así un miembro de base que, en la unidad laminar terminada, tendrá usualmente un espesor de por lo menos aproximadamente 1,59 mm. Sin embargo, debe notarse que las unidades laminares de este tipo, en las cuales el espesor del ensamble total de la película superior, lámina de impresión y

20.

25.

30.

308464

- 32 -

23 ENE



- miembro de base, es tan pequeño como aproximadamente 0,793 mm o menos, tal como se obtiene, por ejemplo, utilizando menos láminas impregnadas con resina fenólica en el miembro de base, pueden ser preparados
5. y son adecuados para muchos usos. Así, ni el número de láminas de papel, ni la cantidad de resina fenólica, ni el espesor final logrado en un miembro de base de este tipo, son críticos. Sin embargo, se ha encontrado que un espesor de por lo menos 1,59 mm es especialmente deseable cuando la unidad laminar se consolida, ya sea durante el paso de laminación inicial por medio de calor y presión, o después del mismo por unión adhesiva, con un substrato sólido o precurado adicional, del tipo mencionado anteriormente, v.gr, una pieza de cartón de asbesto-cemento, de cartón de partículas o similares, porque los miembros de base de papel impregnados con resina fenólica que tienen por lo menos este espesor mínimo, son mas capaces de aliviar o de absorber esfuerzos producidos por estos
10. substratos adicionales, algunos de los cuales son relativamente inestables dimensionalmente, evitando así agrietamiento sobre la superficie decorativa de la unidad laminar. Se ha encontrado también que aún cuando no se utilice un miembro de base de papel impregnado con resina fenólica, el espesor del substrato sólido utilizado en su lugar debe ser por lo menos de aproximadamente 1,59 mm por la misma razón, el espesor de cualquier substrato sólido particular seleccionado correlacionándose con su densidad, por lo cual dicho
15. substrato está adaptado para retener su forma bajo
- 20.
- 25.
- 30.



esfuerzos moderados. El espesor máximo de cualquiera de los miembros de base en cuestión es controlado por consideraciones prácticas, v.gr, costo, disponibilidad, cuándo y cómo se va a utilizar el laminado terminado, y consideraciones similares.

5.

Las resinas fenólicas termofijables utilizadas para impregnar un miembro de base o de núcleo que comprende una o más láminas de papel Kraft o papel Kraft crepé son bien conocidas en el arte. Estas resinas se

10.

obtienen convencionalmente haciendo reaccionar una sustancia fenólica, tal como el fenol mismo, fenoles sustituidos, v.gr, alquifenoles tales como cresoles, xi-

lenoles, alquifenoles terciarios, y similares, o mezclas de tales sustancias fenólicas con un aldehído,

15.

tal como formaldehído, acetaldehído, propionaldehído, benzaldehído, furfural, y similares, o con mezclas de dichos aldehídos, ya sea solos o en presencia de otras

sustancias reaccionables con el aldehído, tales como urea, tiourea, ureas substituidas y tioureas substituidas, aminotriazinas, v.gr, melamina, derivados de lignina y similares.

20.

Las técnicas de laminación convencionales se emplean para preparar unidades laminares a partir de los miembros de base descritos anteriormente, láminas de impresión impregnadas y/o revestidas, y películas superiores substancialmente transparentes. Así, la película superior de fluoruro de polivinilo adherible, se

25.

coloca con un lado adherible contra el lado del miembro de lámina de impresión cubierto con mezcla adhesiva termofijable o, cuando la película superior de fluo-

30.

308464



- ruro de polivinilo se reviste con la resina adhesiva sobre un lado adherible, dicha película se coloca con su lado revestido contra el miembro de lámina de impresión. Después, la película superior y la lámina de impresión se ensamblan con el miembro de base, o la pluralidad de láminas o cartones que constituyen el miembro de base, y se insertan en una prensa de laminación entre las placas de la prensa de laminación, v. gr, placas de prensa de acero inoxidable que pueden tener acabados que varían de un pulimento de espejo a una superficie mate, ya sea como un solo ensamble o como un ensamble múltiple de dos o más de dichos ensambles individuales, y se consolidan por medio de calor y presión, a una estructura decorativa unitaria.
5. Además de las unidades laminares que tienen sólo una superficie decorativa, pueden prepararse también unidades laminares equilibradas, en donde se une un ensamble de imagen de espejo de los miembros decorativos a cada lado de un miembro de base o de núcleo.
10. Se emplearán temperaturas que varían de aproximadamente 135°C a aproximadamente 160°C, preferiblemente de aproximadamente 140°C, a aproximadamente 150°C, y presiones que varían de aproximadamente 10,5 kg/cm² a aproximadamente 105 kg/cm². La presión particular empleada depende en gran medida de la naturaleza del miembro de base y la película superior protectora, transparente empleada. Por ejemplo, cuando se utiliza un substrato convencional de "baja presión", v.gr, cartón de escamas, madera enchapada, y similares, se utilizan presiones que varían de aproximadamente 10,5 a aproxima-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- damente 24,6 kg/cm², y preferiblemente de aproximadamente 17,6 a aproximadamente 21,1 kg/cm². Inversamente, cuando se utiliza un substrato convencional de "alta presión", v.gr, una pluralidad de láminas de papel impregnadas con resina fenólica y similares, se emplearán generalmente presiones que varíen de aproximadamente 42 a aproximadamente 105 kg/cm², y preferiblemente de aproximadamente 77 a aproximadamente 84 kg/cm². El tiempo requerido para efectuar curación substancialmente completa de los componentes resinosos del ensamble, cuando se emplean temperaturas y presiones dentro de las escalas establecidas anteriormente, será usualmente de 15 minutos a aproximadamente 45 minutos. La unidad laminar resultante se deja generalmente enfriar a una temperatura menor que aproximadamente 50°C, y preferiblemente a temperatura ambiente, antes de separarse de la prensa.
- 5.
- 10.
- 15.

- A fin de que aquellos expertos en el arte puedan comprender más completamente el concepto inventivo presentado en la presente, se establece en los ejemplos siguientes. Estos ejemplos se establecen primariamente para ilustración, y no debe considerarse que expresen limitaciones a menos que se establezca así en las cláusulas anexas. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se indique otra cosa.
- 20.
- 25.

Preparación de las resinas adhesivas curables de copolímero lineal

- Una mezcla adhesiva típica de las resinas adhesivas y curables, del tipo de copolímero lineal útiles en la práctica de la presente invención, pueden prepara-
- 30.

308464

- 36 -



rarse como sigue:

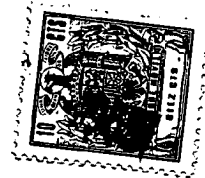
Resina adhesiva A

(con base en 90/10 - de metacrilato de metilo/
ácido metacrílico)

5. Una solución que contiene 6 partes de sulfosucinato de dioctilsodio, 11,4 partes de una solución 70% activa de un condensado de octilfenol y óxido de etileno, y 0,8 partes de bicarbonato de sodio disueltas en 1100 partes de agua, se carga en un recipiente de reacción adecuado, equipado con termómetro, agitador, condensador de reflujo, tubo de entrada de gas inerte y embudo de adición. Después de purgar la solución con nitrógeno gaseoso durante 30 minutos (se emplea una corriente de nitrógeno gaseoso para mantener una atmósfera inerte en toda la reacción) y después de calentarla a 60°C con agitación (la agitación manteniéndose durante toda la preparación), se añade una solución de 1 parte de persulfato de amonio en 100 partes de agua. 5 minutos más tarde, después de calentar la solución resultante a 75°C, se añaden 164 partes de una mezcla de monómero-emulsificador que contiene 720 partes de metacrilato de metilo, 80 partes de ácido metacrílico y 17,2 partes de la misma solución de condensado de óxido etileno y octilfenol utilizado anteriormente. En este punto, la temperatura de la mezcla de reacción emulsificada y resultante se elevará exotérmicamente a 85°C. Cuando la temperatura empieza a caer, el resto de la mezcla de monómero-emulsificador se añade gota a gota a la emulsión durante un período de aproximadamente 1 hora, tiempo durante el cual se mantiene la
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 37 -



5. temperatura entre 77°C y 82°C. Después de la última adición de la mezcla de monómero-emulsificador, la emulsión se mantiene entre aproximadamente 75°C y 80°C durante 30 minutos y después se deja enfriar a temperatura ambiente. Durante el enfriamiento, el condensador de reflujo y el termómetro se separan, y se hace pasar una corriente rápida de nitrógeno gaseoso a través del recipiente de reacción para separar cualesquiera monómeros sin reaccionar. Finalmente, el pH se ajusta a 8,2 con amoníaco concentrado, y el producto se filtra después a través de estopilla de algodón, para dar una dispersión polimérica acuosa que tiene un contenido de sólidos de 45,7%:

15. Una cantidad de esta dispersión resinosa se mezcla con suficiente metiletilcetona para coagular y precipitar el copolímero de metacrilato de metilo/ácido metacrílico. El coágulo se vierte después en un recipiente poco profundo, y se seca a 80°C hasta que se han evaporado substancialmente toda la cetona y el agua.

20. En seguida, los sólidos copoliméricos se disuelven en la cetona para dar una solución al 50% y a esta solución se le añade y disuelve después una cantidad de 3,4-epoxi-6-metilciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo (de aquí en adelante denominado "diepóxido"), suficiente para dar como resultado una relación en peso de sólidos de copolímero: diepóxido de 100:30, respectivamente.

Preparación de resinas adhesivas B - K

30. De una manera similar a la establecida para la preparación de la resina adhesiva A, las dispersiones

308464

- 38 -



5. acuosas descritas en el cuadro I siguiente, en términos de sus componentes poliméricos, pH y concentraciones de sólidos, pueden prepararse, coagularse y disolverse en el solvente orgánico en la preparación, para utilizarse como adhesivos.

CUADRO I

Dispersión	Componente polimérico ¹	pH	Concentración de sólidos, %
B	60/30/10 - MMA/EA/MAA	7,6	41
C	60/35/5 - MMA/EA/MAA	7,1	41,7
D	45/25/20/10 - MMA/EA/ AN/MAA	7,5	39
E	50/25/20/5 - MMA/EA/AN/ MAA	7,6	42
F	85/15 - BMA/MAA	7,5	35
G	60/25/15 - MMA/BMA/MAA	7,0	35
H	75/15/10 - MMA/EHA/MAA	7,8	41
I	80/10/10 - MMA/EA/MAA		50
J	50/25/20/5 - MMA/EA/AN/MAA		40
K	60/35/5 - S/EA/MAA	8,1	40

¹ Los monómeros se expresan en partes, v.gr, la dispersión B contiene un copolímero de 60 partes de metacrilato de metilo, y 30 partes de acrilato de etilo y 10 partes de ácido metacrílico

10.

MMA = metacrilato de metilo

BMA = metacrilato de butilo

S = estireno

EA = acrilato de etilo

EHA = acrilato de 2-etilhexilo

308464

- 39 -

AN = acrilonitrilo
MAA = ácido metacrílico
MA = metacrilamida

23 ENE



EJEMPLO I

5. Una lámina de impresión (de aquí en adelante denominada "papel X"), de fibra acrílica tendida con agua, del tipo de un peso base de 16 kg, de un espesor de aproximadamente 152,4 micras, constituido de filamentos fibrilados, hilados en húmedo, de un copolímero de 90 partes de acrilonitrilo y 10 partes de metacrilato de metilo, se sumerge en la solución de metiletilcetona de la resina adhesiva I (80/10/10 - MMA/EA/MAA), para dar una lámina de impresión impregnada y revestida, que tiene una absorción de resina de la composición resinosa y curable (copolímero reactivo y diepóxido) de 50 a 60%, con base en el peso seco total de la lámina impregnada y revestida. En seguida, la lámina de impresión impregnada y revestida se seca al aire a temperatura ambiente, para dejar que se evapore la cetona a partir de la misma.
- 10.
- 15.
- 20.
25. La lámina de impresión de fibra acrílica, seca, impregnada y revestida, se incorpora en un ensamble laminador que consiste (del fondo hacia arriba) de tres láminas de papel Kraft crepé impregnado con resina fenólica termofijable y normal, 4 láminas de papel Kraft no de crepé, impregnado con resina fenólica y termofijable, normal, la lámina de impresión, y una película substancialmente transparente, comercialmente disponible, de fluoruro de polivinilo, de 25,4 micras de espesor, el lado adherible mirando hacia el miembro
- 30.

308464

- 40 -



5. de lámina de impresión impregnado y revestido. El ensamble total se coloca después entre un par de placas de prensa de acero inoxidable, que tienen un acabado hasta pulido de espejo, y se laminan a una temperatura de 140°C bajo una presión de 77 kg/cm² durante 15 minutos. La unidad laminar resultante, después de dejarse enfriar a temperatura ambiente, se separa de la prensa y tiene una superficie decorativa brillante, lisa.

10.

EJEMPLOS II - VI

De la misma manera, las otras resinas indicadas en el cuadro I pueden coagularse, mezclarse ya sea con diepóxidos o hexametoximetilmelamina como agente de entrelazamiento en un solvente orgánico, y aplicarse como un revestimiento adhesivo ya sea sobre el miembro de lámina de impresión o sobre un lado adherible de la película superior de cloruro de polivinilo. La lámina de impresión tratada o la película superior puede después secarse y hacerse avanzar de una manera convencional. Después de que se coloca la película superior de fluoruro de polivinilo sobre la lámina de impresión con la resina adhesiva entre ellas, se ensambla con los miembros de base que imparten rigidez adecuados, y se consolidan con calor y con presión bajo condiciones de laminación convencionales. El cuadro II siguiente ilustra otras modalidades particulares de esta invención: En cada ejemplo, la mezcla resinosa, adhesiva y curable comprende la resina adhesiva I del cuadro I y agente de entrelazamiento de diepóxido en una relación en peso de sólidos de copolímero:diepóxido de 100:30,

30.

308464

- 41 -



5. respectivamente. En cada caso, la unidad laminar mantiene su apariencia decorativa y transparente después de exposición prolongada a condiciones extremas tanto simuladas como reales de ambiente, y la unión entre las láminas soporta 2 horas de inmersión en agua hirviente sin deslaminación. Se logran esencialmente los mismos resultados cuando la lámina de impresión ha sido pre-impregnada con una resina de melamina-formaldehído y se utiliza una emulsión del copolímero reactivo como revestimiento de mezcla adhesiva sobre la lámina de impresión.
- 10.

308464
42. (B...)
308464
23 E

CUADRO II

Ejemplar	Miembro de base	Lámina de impresión	Absorción de resina sobre la lámina de impresión g/m ²	Espesor de la película de la superficie micras	Temperatura (°C)	Avance (mm)	Laminación y curación				Meses en el exterior
							Presión kg/cm ²	Temperatura °C	Tiempo min.	MFUCA4 horas	
II	CAB ¹	Papel X	1075	1	1er. revestimiento	35.75	165	30	5000	4000	6
III	CAB	Celulosa	1938	1	1er. revestimiento						
					2º revestimiento						
					3º revestimiento						
					4º revestimiento						
					5º revestimiento						
IV	CAB	M/P ³ -impreg. Celulosa	1400	1	2º revestimiento	77	165	30	5000	4000	6
V	FOC	M/P-impreg. Celulosa	1506	4	1er. revestimiento	77	165	30	5000	4000	6
VI	FO	Celulosa	1506	4	2º revestimiento	56	160	30	2000	2000	3
					3º revestimiento						
					4º revestimiento						
					5º revestimiento						

0

308464

- 43 -



- 1 CAB = carbón de asbesto y cemento apretado con una resina de epoxipoliamina comercialmente disponible.
- 2 PC = papel Kraft impregnado con resina fenólica.
5. 3 M/F = resina de melamina-formaldehído comercialmente disponible.
- 4 MFUCA = medidor fluorescente-ultravioleta de condiciones ambientales.
10. 5 XENON = Weather-O-Meter Atlas Modelo 60-WR, operado de conformidad con ASTM-D-1499-59T.
- 6 Una película de fluoruro de polivinilo ("TEDLAR") transparente, (no pigmentada) comercialmente disponible, uno o ambos lados habiendo sido tratados para impartir carácter adherente.

15.

Ejemplos comparativos

Los intentos para ligar permanentemente películas adheribles y transparentes de fluoruro de polivinilo a las láminas de impresión y a los miembros de base como en los ejemplos I a VI, fallaron cuando la mezcla adhesiva resinosa de estos ejemplos fueron tratados por ciertos adhesivos resinosos comercialmente disponibles. Aunque se logró una buena unión inicial en algunos casos, ocurrió deslaminación (peladura de la capa superficial) después de menos de 800 horas de exposición en los dispositivos medidores de condiciones ambientales.

20.

25. En pruebas adicionales, no pudo obtenerse aún unión inicial buena cuando las resinas adhesivas de los ejemplos I a VI fueron empleadas sin los agentes de entrelazamiento del diepóxido o de hexametoximetilmelamina.

30.

308464

- 44 -



Preparación de resinas adhesivas y curables de
poliéster

Las resinas de poliéster adhesivas, típicas de las resinas adhesivas curables y útiles en la práctica de la presente invención, pueden prepararse como sigue:

5.

Resina adhesiva I

En un recipiente de reacción adecuado, equipado con agitador, termómetro, controlador de temperatura, tuvo una entrada de gas (por debajo de la superficie del líquido), y un tubo de salida de gas equipado con un condensador de vapor, se introducen 247 partes de 1,3-butilenglicol, 792 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol, 580 partes de ácido fumárico, 385 partes de anhídrido hexahidroftálico y 2 partes de ter-butil-catecol.

10.

Los reactivos se cubren con un manto de una atmósfera de dióxido de carbono (200-300 cc/minuto) y se calientan con agitación constante a aproximadamente 195-200°C hasta que se alcanza un número de ácido de aproximadamente 15. El condensador se separa después, y la velocidad del gas inerte se incrementa a aproximadamente 10

15.

litros por minuto a fin de separar el exceso de glicol. El rociado se continúa hasta que una muestra de la resina tiene un valor de dureza de 38-40, según se mide a 25°C con un "Impresor" Barcol Modelo 936. El número de

20.

ácido final es de 10,8. La resina terminada se enfría a 170°C, y se vierte con agitación en suficiente tolueno, a fin de preparar una solución de 70% de sólidos de resina. Alternativamente, la resina limpia se vierte directamente en una charola de aluminio y se enfría a temperatura ambiente. La resina enfriada es un sólido vítreo

25.

30.

34044



que no es pegajoso al tacto, pero con tendencia a fluir en frío.

Resina Adhesiva M

5. En un recipiente de reacción adecuado, equipado como antes, se introducen 54,9 partes de 1,3-butilenglicol, 190,2 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol, 132,2 partes de ácido fumárico, 87,7 partes de anhídrido hexahidroftálico y 0,45 partes de ter-butilcatecol. El procedimiento delineado del ejemplo 1 fué seguido en todos los detalles, excepto que la carga se calentó a aproximadamente 205°C durante aproximadamente 20 horas, bajo un manto de nitrógeno, introducido a una velocidad de 1415 litros por hora. Al final del ciclo de cocimiento de 20 horas, el número de ácido de la resina fué de aproximadamente 15, y la dureza en el Barcol Modelo 936, de una muestra, fué de 40 a 25°C sin requerir el paso de rociado final. La resina adhesiva M terminada, en una solución al 30% de sólidos, en ftalato de dimetilo, tiene una viscosidad Gardner-Holdt de U-V a 25°C, y el color es de 1 sobre la escala de color Gardner de 1933. La resina puede después estirarse en caliente (180°C) a un segundo recipiente agitado, que contiene suficiente tolueno para preparar una solución al 70% de sólidos para dilución adicional a cualquier concentración deseable de sólidos.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Resina Adhesiva N

30. En un recipiente de reacción adecuado, equipado como antes, se introducen 1585 partes de 1,4-ciclohexanodimetanol, 198 partes de 1,3-butilenglicol, 696 partes de ácido fumárico, 616 partes de anhídrido hexa-

308464



5. hidroftálico, 262 partes de ácido itacónico y 3 partes de ter-butylcatecol. La carga se calienta a 200°C bajo un manto de nitrógeno, mantenido a una velocidad de 300 cc/minuto durante un período de 21 horas. En ese tiempo, el número de ácido de la resina es de 12 y la dureza de Barcol de una muestra es de 42 a 25°C. La resina terminada se enfría a 170°C y se vierte con agitación en suficiente tolueno para constituir una solución al 70% de sólidos de resina.

10.

EJEMPLO VII

Se aplicó una solución consistente en 100 partes de la Resina Adhesiva M, 100 partes de tolueno, 1,43 partes de 2,6-di-ter-butylperoxi-2,6-dimetilhexano, 0,57 partes de hidropéroxido de ter-butilo, y 0,233 partes de naftenato de cobalto (6% de cobalto metálico) a la superficie de una lámina de impresión celulósica, que había sido pre-impregnada con una resina de melamina-formaldehído en la proporción de 44 partes de sólidos de resina de melamina-formaldehído y 56 partes de papel. Se aplicó una cantidad suficiente de la solución de resina anterior para obtener una película superficial de 129 g/m² de resina seca.

20. El papel de impresión, así revestido, se secó, y la resina se hizo avanzar simultáneamente por tratamiento a 130°C durante 5 minutos, en una estufa de tiro forzado. Esta lámina de impresión se empleó después como miembro decorativo en una unidad laminar consistente, del fondo hacia arriba, de 7 láminas de papel Kraft impregnado con resina fenólica, convencional, 25. una lámina de un papel adhesivo fenólico de alto flujo. 30.

308464

- 47 -

23



5. para unión mejorada, el papel de impresión en cuestión revestido con la solución anterior de resina adhesiva M, y una película de fluoruro de polivinilo de un espesor de 25,4 micras (adherible, no pigmentado, transparente) con un lado adherible hacia la superficie de resina adhesiva. Este ensamble se consolidó entre platinas de acero inoxidable, de acabado de espejo, a 77 kg/cm² durante 30 minutos a 170°C.

10. La unidad laminar resultante soportó 5000 horas de exposición en un medidor fluorescente-ultravioleta de condiciones ambientales, sin daños de la unión de lámina de impresión a la película superior de fluoruro de polivinilo.

EJEMPLO VIII

15. Una lámina de fibra acrílica (peso base de 30,4 kg) impresa con un patrón decorativo, se impregnó con una solución consistente en 100 partes de resina adhesiva E, 150 partes de tolueno, 1,33 partes de 2,6-di-terbutilperoxi-2,6-dimetilhexano, 0,67 partes de hidróperóxido de ter-butilo, y 0,278 partes de naftenato de cobalto, y después se secó durante 10 minutos a 113°C en una estufa de tiro forzado. Esta lámina secada, conteniendo aproximadamente 45 partes de resina seca por 55 partes de papel de fibra acrílica, se siguió después un revestimiento superficial de la solución de resina adhesiva del ejemplo VII, y se secó nuevamente durante 10 minutos a 113°C. La proporción de sólidos de resina totales, (impregnante y revestimiento) al peso de papel de impresión de fibra acrílica fue de aproximadamente 66 partes de resina por 33 partes de papel.

20.

25.

30.

308464

- 48 -

23 ENE



- Esta lámina se empleó después como miembro decorativo en una unidad laminar consistente, del fondo hacia arriba, de 7 láminas de papel Kraft impregnado con resina fenólica; una lámina de un papel adhesivo fenólico; de alto flujo, la lámina de impresión acrílica en cuestión, impregnada y revestida, y una película de fluoruro de polivinilo de un espesor de 25,4 micras (adherible, no pigmentada, transparente) con el lado adherible hacia la resina adhesiva. Este ensamble se consolidó después entre platinas de acero inoxidable a 42 kg/cm² durante 30 minutos y a 160°C. La unidad laminar resultante mantuvo una unión firme entre la película superior de fluoruro de polivinilo y la lámina de impresión después de 4000 horas en un medidor de condiciones ambientales Xenon Atlas 60-WR operado de conformidad con la norma D1499-59T de la ASTM.
- 5.
- 10.
- 15.

EJEMPLO IX

- Se preparó una unidad laminar decorativa de la misma manera que en el ejemplo VIII, excepto que las láminas de papel Kraft impregnadas con resina fenólica, de la parte inferior, se reemplazaron con un cartón de cemento-asbesto de un espesor de 3,18 mm que había sido aprestado previamente con una solución al 30% de una resina epoxi comercialmente disponible (eter diglicídico de bisfenol A) disuelta en acetona. Dicha resina epoxi contiene un equivalente de 80% de n-fenilendiamina. En la misma prueba de medidor de condiciones ambientales Xenon, no resultó deslaminación después de 4000 horas de exposición, indicando una unión fuerte
- 20.
- 25.
- 30.

308464

- 49 -



entre la película superior de fluoruro de polivinilo y el miembro de lámina de impresión.

EJEMPLO X

5. Se impregnó un papel de impresión celulósico, con una solución consistente en 100 partes de resina adhesiva M, 200 partes de dicloroetano, 1,33 partes de 2,6-di-ter-butilperoxi-2,6-dimetilhexano, 0,67 partes de hidroperóxido de t-butilo, y 0,278 partes de nafte-
10. nato de cobalto. El papel se secó durante 10 minutos a 113°C en una estufa de tiro forzado, recibió una aplicación superficial de la solución de resina adhesiva del ejemplo VII, y se secó nuevamente durante 10 minutos a 113°C. La proporción de sólidos de resina totales (impregnante y revestimiento) al peso de papel celulósico fue de aproximadamente 62 partes de resina a 38 partes de papel. Esta lámina de impresión se empleó después como miembro decorativo en lugar de la lámina de impresión de melamina-formaldehído, en un ensamble laminar preparado de conformidad con el ejemplo VII, La muestra
15. resultante se expuso durante 5000 horas en un medidor de condiciones ambientales, fluorescente-ultravioleta, y durante 6 meses en condiciones externas sin degradación de la unión entre la película superior de fluoruro de polivinilo y el miembro de lámina de impresión decorativo.
- 20.
- 25.

EJEMPLOS COMPARATIVOS

- Los intentos para unir permanentemente películas adheribles y transparentes de fluoruro de polivinilo a las láminas de impresión y miembros de base de los
30. ejemplos VII a X, fallaron cuando las mezclas adhesivas

308464

- 50 -

23



5. y resinosas de estos ejemplos fueron reemplazadas por ciertos adhesivos resinosos comercialmente disponibles. Aunque en algunos casos se logró una buena unión inicial, ocurrió deslaminación (peladura de la capa superficial) después de menos de 800 horas de exposición en los dispositivos de medición de condiciones ambientales.

NOTA

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento hace referencia a unas solicitudes de patentes presentadas en Norteamérica, con fechas 23 de enero de 1964 nº 339.588 y 23 enero de 1964 nº 339.616; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS LAMINAR DECORATIVO" caracterizándose por lo siguiente:

25. 1a.- "Procedimiento para la producción de artículos laminar decorativo", resistente a las condiciones ambientales, unitario, que comprende: (I) revestir un miembro de lámina de impresión con una mezcla adhesiva y curable que comprende ya sea: (A) un copolímero esencialmente lineal, insoluble en agua, reactivo, de (1) aproximadamente 50% a 98% en peso de un comonomero
- 30.

308464

23



- endurecedor monoetilénicamente insaturado, que no contiene grupos funcionales reactivos con el componente (B); (2) de aproximadamente 50% a 2% en peso de un comonomero monoetilénicamente insaturado, que contiene por lo menos un grupo funcional reactivo con el componente (B), y (3) de aproximadamente 0% a 45% en peso de un comonomero ablandador monoetilénicamente insaturado, que no contiene grupos funcionales reactivos con el componente (B), en donde la suma de las cantidades de (1), (2) y (3) es de 100%, y (B) una cantidad entrelazadora de un miembro seleccionado del grupo que consiste de un 3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo y hexametoximetilmelamina, o: una resina de poliéster adhesiva, curable, disuelta en un solvente orgánico, que comprende el producto de esterificación de
5. (A) de aproximadamente 34 a 49% molar de un alcohol dihidrico cicloalifático,
10. (B) aproximadamente 1 a 16% molar de un alcohol dihidrico alifático, lineal, asimétrico,
15. (C) aproximadamente 30 a 49% molar de un ácido carboxílico alfa, beta-etilénicamente insaturado, seleccionado del grupo que consiste de ácido fumárico y ácido itacónico, y
20. (D) de aproximadamente 1 a 20% molar de un ácido dicarboxílico cicloalifático, en donde el porcentaje molar total de todos los componentes de poliéster es de 100%,
25. (II) recubrir dicho miembro de lámina de impresión con una película superior substancialmente trans-
- 30.

308464

- 52 -

23



parente, de fluoruro de polivinilo adherible, con lo cual queda en contacto un lado adherible de dicha película de fluoruro de polivinilo con la superficie revestida con mezcla adhesiva de dicho miembro de lámina de impresión y

5.

(III) consolidar con calor y con presión el ensamble total, con un miembro de base que imparte rigidez.

10.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1, en donde la porción de copolímero reactivo, insoluble en agua, esencialmente lineal de la resina adhesiva comprende:

15.

- (1) de aproximadamente 50 a 98% en peso de un éster alquílico inferior de ácido metacrílico,
- (2) de aproximadamente 50 a 2% en peso de un ácido acrílico, y
- (3) de aproximadamente 0 a 45% en peso de un éster alquílico de C₁₋₁₂ de ácido acrílico,

20.

en donde la suma de las cantidades de (1), (2) y (3) es de 100%.

25.

3ª.- El procedimiento de la cláusula 1, en donde la resina de poliéster adhesiva comprende:

- (1) un alcohol dihidrico cicloalifático que consiste en 1,4-ciclohexanodimetanol, ciclohexanodiol-1,4 o 2,2-propiliden-bis-parahidroxíciclohexano,
- (2) 1,3-butilenglicol,
- (3) ácido fumárico, y
- (4) ácido hexahidroftálico.

30.

4ª.- El procedimiento de la cláusula 1, en donde el miembro de la lámina de impresión se impregna todo

308404

- 53 -

21 ENE



con una resina de aminotriazina-aldehido substancialmente curada completamente.

5. 5ª.- El procedimiento de la cláusula 1, en donde el miembro de lámina de impresión se impregna todo con una resina de melamina-formaldehido substancialmente curada completamente.

6ª.- "Procedimiento para la producción de artículos laminar decorativo", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

10. Esta Memoria consta de 53 hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 ENE. 1965

Madrid

FORMICA CORPORATION

A. GOMEZ ACIBO Y MODA
S.A.