

14



336 124

NUMERO 336.124.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: NIPPON KAKOH SEISHI K.K.

Residencia: No. 10-36, Higashi Jujo 3-chome, Kita-ku
TOKYO, JAPON.

Enunciado: "UN METODO PARA FABRICAR UN ARTICULO TER-
MOPLASTICO ALTAMENTE MOLECULAR SEMEJANTE
AL PAPEL"

Prioridad:

De las sol. de pat. japonesas No.	004092/1966	del 26-1-66,
" " " " " "	006126/1966	del 4-2-66,
" " " " " "	010092/1966	del 21-2-66,
" " " " " "	010512/1966	del 23-2-66,
" " " " " "	012573/1966	del 3-3-66,
" " " " " "	020692/1966	del 4-4-66,
" " " " " "	030549/1966	del 14-5-66,
de la sol. de mod. utilidad japonés	057719/1966	del 20-6-66,
de las sol. de pat. japonesas No.	040704/1966	del 24-6-66,
de la sol. de mod. utilidad japonés	063865/1966	del 5-7-66,
de las sol. de pat. japonesas No.	055206/1966	del 24-8-66,
" " " " " "	055806/1966	del 26-8-66,
" " " " " "	069274/1966	del 22-10-66,
" " " " " "	069275/1966	del 22-10-66,
" " " " " "	069276/1966	del 22-10-66,
" " " " " "	069277/1966	del 22-10-66, y
" " " " " "	069278/1966	del 22-10-66.

IG.



336 124

Este invento se refiere a un método para tratar la superficie de una película de polímero y producir de este modo un artículo semejante al papel que posee diversas características.

5 Hasta el presente, se han realizado muchos intentos para utilizar películas de polímero como substitutivos del papel en general. Estos intentos tienden principalmente a tratar la película con el fin de convertirla en opaca, hacerla apta para la escritura y mejorar su condición de imprimible, formando con ella un artículo semejante al papel. Para este fin, se han propuesto varios métodos, tal como
10 el de añadir pigmentos al formar la película, dar a ésta realce tras presentar una superficie áspera después de su formación, el método de revestir la superficie, el ajuste de la operación de estirado, o el tratamiento de la superficie con un disolvente, etc. De éstos, con respecto al método de tratar la superficie con un disolvente, se ha descrito en la patente japonesa No. 286372 (que corresponde a la patente U.S.A. No. 3,135.622 y a la patente británica No. 858623) que se trata una película de polipropileno con un disolvente y un no-disolvente para obtener un artículo semejante al papel, pero, incluso si tales técnicas se aplican a toda clase de películas, éstas, aunque se convierten en opacas, son defectuosas en muchos puntos y, por consiguiente, desde el punto de vista de su calidad, no pueden ser utilizadas como substitutivos para papeles en general en los momentos actuales.

15 Este invento, que tiene por objeto el tratamiento de la superficie de una película de polímero con un agente dilatador de dicha substancia y sucesivamente con un agente no dilatador susceptible de ser mezclado con aquél, se refiere a un método para producir un artículo semejante al papel que posee diversas características y que puede utilizarse como substitutivo para casi todas las clases de papel utilizadas en la actualidad, combinando un tratamiento previo antes
20 del referido tratamiento de superficie, debiendo introducir un trata-
25
30



336 124

miento intermedio entre el tratamiento con agente dilatador y el tratamiento con agente no dilatador, el uso de un aditivo en el curso de los tratamientos, y un tratamiento posterior susceptible de ser llevado a cabo con posterioridad al tratamiento de superficie.

5

A continuación se expone la forma de realización de este invento con todo detalle y con referencia a ejemplos de aplicación.

10

Los materiales de película de polímero utilizables en este invento comprenden todos aquellos que pueden dilatarse con líquido, tales como polivinilos, poliolefinas, poliamidas, poliésteres, poliuretanos, policarbonatos, cauchos y derivados de celulosa, y dichos materiales pueden ser homo polímeros, polímeros mezclados o copolímeros, respectivamente. Asimismo no es fundamental la condición de la película, como por ejemplo si se hallan presentes un plastificador, estabilizador, pigmento y/o agente antiestático, o si la película ha sido estirada.

15

Igual que el agente dilatador de este invento, puede utilizarse cualquiera de aquellos que son bien conocidos; con todo, para una mejor comprensión, se citan a continuación ejemplos característicos respectivos, siempre que, innecesario es decirlo, dicho agente dilatador no se limite a los expuestos en la presente memoria; con el fin de impartir un apropiado poder dilatador, pueden mezclarse dos o más clases de agentes, o bien pueden diluirse junto con agentes no dilatadores que se describen a continuación:-

20

Cloruro de polivinilo tetrahidrofurano, ciclohexanona, dioxano, metiletilcetona, etc.

25

Copolímero de cloruro de tetrahidrofurano, ciclohexanona, dioxano, vinilo-acetato de vinilo metiletilcetona, etc.

Copolímero de cloruro de tetrahidrofurano, ciclohexanona, dioxano, vinilo-cloruro de vinili- metiletilcetona, etc.

30

deno

336124



5	Poliestireno	acetona, metil etil cetona, metil butil cetona, tetracloruro de carbono, benceno, xileno, tolueno, nafta disolvente, ciclohexanona, acetato etilico, acetato butilico, etc.
	Poliacrilonitrilo	sulfóxido de dimetilo, dimetil formamida, etc.
	Polimetil metacrilato	acetona, metil etil cetona, benceno, xileno, etc.
10	Polietileno	tetracloruro de carbono, benceno, tolueno, xileno, etc.
	Nylon	fenol, cresol, etc.
	Poliuretano	acetona, tetracloruro de carbono, dicloruro de etileno, etc.
15	Policarbonato	acetona, benceno, xileno, etileno, dicloruro, etc.
	Hidrocloruro de caucho	benceno, xileno, ciclohexanona, acetato etilico, etc.
20	Diacetato de celulosa	acetato etilico, acetona, metil etil cetona, etc.
	Triacetato de celulosa	acetato metilico, dicloruro de metileno, cloroformo, tetrahidrofurano, etc.
	Nitrocelulosa	acetato etilico, acetona, etc.

25 En este invento, el tratamiento de dilatación de superficie se lleva siempre a cabo utilizando un líquido del tipo citado anteriormente, pero, en este caso, puede adoptarse un método de inmersión, un método de pulverización, o un método de revestimiento mediante rodillo, cuchillo de aire o cuchilla de doctor, o, también, tratar una o ambas superficies de la película. En este tratamiento, si progresa demasiado, se deformará la película, por tanto el tratamiento se limita al grado

30



336124

5

en que la película pueda mantenerse en forma. Y, las condiciones tales como la temperatura del tratamiento y tiempo y cantidad de líquido susceptible de ser revestido o pulverizado, aunque difieran y dependan de la clase de substancia polimera a emplear, la densidad respectiva, la clase de agente dilatador, etc., pueden determinarse experimentalmente y con facilidad, respectivamente.

10

Cuando se dilata su superficie, la película es tratada, inmediatamente o después de secarse una vez para hacer hasta cierto límite alta la concentración de la parte dilatada, con un líquido que es un agente no dilatador para la substancia polimera y que es susceptible de ser mezclado con el agente dilatador referido, coagulando de este modo la parte dilatada.

15

Ejemplos característicos de tal agente no dilatador son agua y alcoholes tales como metanol, etanol, propanol o etileno glicol, éteres tales como éter etílico, hidrocarburos tales como pentano, hexano, heptano, etc., o, de los ejemplos típicos de agentes dilatadores expuestos anteriormente, aquellos que no poseen capacidad dilatadora. Un agente apropiado no dilatador puede seleccionarse entre ellos a tenor de la substancia polimera a utilizar. Del mismo modo, tales agentes no dilatadores pueden mezclarse entre ellos.

20

25

Después de ser tratada con un agente no dilatador, se seca la película a una temperatura inferior al punto de fusión de la substancia altamente molecular. Cuando se trata la película de superficie dilatada con un agente no dilatador, se coagula la parte dilatada, pero, dado que en tal caso el agente dilatador es extraído por el agente no dilatador, se forman innumerables poros finos y aumenta la zona de ligera dispersión, con el resultado de que la película presenta un aspecto externo opaco y, simultáneamente, tiene una superficie áspera fina formada por la reducción en volumen con ocasión de la coagulación; de este modo, se obtiene un artículo similar en aspecto ex-

30



336124

5

terno y en propiedad de la superficie al papel. Y, el tamaño de tales poros finos y la aspereza de la superficie pueden ajustarse facultativamente a base de la combinación de los agentes dilatador y no dilatador a utilizar, las condiciones de tratamiento, o tratamiento previo, tratamiento intermedio o post-tratamiento que serán descritas más adelante.

10

El tratamiento agente dilatador - agente no dilatador mencionado anteriormente es un factor indispensable de este invento, pero, en dicho tratamiento, es posible producir efectos excelentes mediante selección de las condiciones específicas. De ellos, el primero es utilizar agua como componente indispensable del agente dilatador o el agente no dilatador, o ambos.

15

Se facilita un ejemplo con respecto a una película a base de cloruro de polivinilo. Cuando se trata una película de cloruro de polivinilo con tetrahidrofurano e inmediatamente después con metanol para coagular la parte de superficie dilatada, la película viene a tener una elevada opacidad y brillantez, si bien la superficie de tal capa opacificada es tan quebradiza que, cuando se frota con un dedo, se desprende como si cayera polvo. Sin embargo, si se trata la película añadiendo algo de agua al tetrahidrofurano o metanol como en el ejemplo 1, puede obtenerse un artículo que resulta superior en fuerza cohesiva de la superficie. Esto obedece al hecho de que, mezclando agua con alcohol, se proporciona un grado apropiado de coagulación.

20

Ejemplo 1:

25

Fue tratada una película a base de cloruro de polivinilo no plastificada de 50 μ de espesor (fabricada por Mitsubishi Monsanto Co.) según se expresa en la siguiente tabla a temperatura ambiente, con el resultado de que, en todos los casos, se obtuvo un artículo semejante al papel superior en opacidad, brillantez y fuerza cohesiva de superficie. Como pruebas de referencia, fue tratada la película del

30

336124



mismo modo pero sin agua, con el resultado, mencionado anteriormente, de que la opacidad y blancura mostraron valores satisfactorios, pero la fuerza cohesiva de la superficie descendió tan notablemente que, al frotarla con un dedo, se observó a modo de "una caída de polvo".

No.	Agente dilatador		Agente no dilatador	
	Composición (parte)	Tiempo de tratamiento (segundo)	Composición (parte)	Tiempo de tratamiento (segundo)
5	1 tetrahidrofurano(10)	3	metanol(8)+agua(2)	30
10	2 idem	3	etanol (7)+agua(3)	30
	3 idem	3	isopropanol(7)+agua(3)	30
	4 tetrahidrofurano(96) + agua (4)	4	metanol (10)	30
15	5 tetrahidrofurano(94) + agua (6)	5	isopropanol(7)+agua(3)	30
	6 ciclohexanona (8) + metanol (1) + agua (1)	5	metanol (10)	30
	7 idem	5	metanol (7) + agua (3)	30

El ejemplo 2 atañe a poliestireno de elevado impacto, pero se obtiene el mismo efecto incluso en el caso de otras películas de substancia altamente molecular. Incidentalmente, cuando se utiliza un agente dilatador no susceptible de ser mezclado con agua, debe incluirse de antemano, en forma uniforme, con una mezcla de componentes múltiples según se observa en las muestras 6 y 7 del Ejemplo 1, o en la muestra 4 del Ejemplo 2.

Ejemplo 2:

Fue tratada una película de poliestireno de impacto elevado biaxialmente orientada de 70 μ de espesor (fabricada por Mitsubishi Monsanto Co.) a temperatura ambiente bajo las siguientes condiciones.



336124

No.	Agente dilatador		Agente no dilatador	
	Composición (parte)	Tiempo de tratamiento (segundo)	Composición (parte)	Tiempo de tratamiento (segundo)
5	1 tetrahidrofurano(10)	2	etanol (7) + agua (3)	30
	2 tetrahidrofurano(95) + agua (5)	3	isopropanol (10)	30
	3 ciclohexanona (10)	3	metanol (8) + agua (2)	30
	4 metilisobutil cetona (85) + metanol (10) + agua (5)	7	metanol (10)	30

En todos los casos, se obtuvo un artículo de superior fuerza cohesiva de superficie.

15 A continuación se describe un método para la producción de una película permeable al aire. Como es bien sabido, una de las características de una película de polímero es que, comparada con el papel, posee poca o ninguna permeabilidad al aire y, como medio para impartir tal permeabilidad a dicha película, ha sido propuesto el método de perforación mecánica y diversos otros. Según expone el principio de este

20 invento, cuando se trata la superficie de una película de polímero con un agente dilatador y un agente no dilatador, se forman poros finos en la capa superficial, pero la zona de capa profunda que no se satura del agente dilatador retiene su estado original, por tanto la película en tal condición está desprovista de permeabilidad al aire. No obstante, los presentes inventores descubrieron que si se trata la película de poliestireno en condiciones específicas puede impartirse a la

25 misma impermeabilidad al aire.

30 Es decir, cuando se trata la superficie de la película usando un disolvente relativamente bueno que posea un parámetro μ de interacción mutua menor de 0,6 para poliestireno, tal como benceno,



336124

5 tolueno, nafta disolvente, tetracloruro de carbono, cloroformo, tetra
cloroetileno, monómero de acetato de vinilo, acetato etílico, monoclo
robenceno, etc., y se coagula después con un agente no dilatador, se
forman finos poros penetrantes que imparten permeabilidad al aire a
la película.

10 Al ser tratada con un buen disolvente del tipo descrito
anteriormente, la película se dilata inmediatamente, y, si progresa
aún más la dilatación, se deforma la película y se disuelve finalmen-
te en el líquido. Por consiguiente, es impropio el uso de un solo buen
disolvente, toda vez que la película se deforma completamente antes de
ser tratada únicamente durante un tiempo necesario para impartir per-
meabilidad al aire. Por esta razón, es necesario utilizar (A) una so-
lución mezclada de un buen disolvente con un disolvente pobre o no-
disolvente, en la cual la proporción de dicho disolvente bueno sea de
15 30 - 95%, o (B) una solución mixta de los tres componentes, esto es,
un buen disolvente no mezclable en agua, agua, y un disolvente pobre
o no disolvente susceptible de ser mezclado con dicho buen disolvente
y agua, manteniendo dicha solución un estado emulsionado de tipo aceite-
en agua en su composición próximo a la proporción en la cual dichos
20 tres componentes se disuelven entre sí y siendo la proporción de di-
cho buen disolvente de 30 - 95%. A continuación se facilitan ejemplos
utilizando las soluciones mixtas citadas (A) y (B).

Ejemplo 3:

25 Una película de poliestireno biaxialmente orientada de
50 μ de espesor (Estirex fabricada por Mitsubishi Jushi Co.) fue sumer-
gida en una solución mixta de 67 partes de tolueno y 33 partes de me-
tanol durante 5 segundos a temperatura ambiente, sumergida a continua-
ción en metanol durante 30 segundos a temperatura ambiente y después
secada al aire. La película resultante, medida por un densómetro Gur-
ley, tenía una permeabilidad al aire de 15 seg/100 cc, y, cuando se
30



336124

derramó tinta sobre la superficie, rezumó hasta la parte posterior.

Ejemplo 4:

5 Una película de poliestireno biaxialmente orientada de 30 μ de espesor (Estirex fabricada por Mitsubishi Jushi Co.) fue sumergida en una solución mixta emulsionada de 70 partes de acetato etílico, 15 partes de etanol y 15 partes de agua durante 3 segundos a temperatura ambiente, a continuación sumergida en metanol durante 30 segundos a temperatura ambiente, y después secada al aire. La película resultante, medida por un densómetro Gurley, tenía una permeabilidad al aire de 100 seg/100 cc, y, cuando se derramó tinta sobre la superficie, rezumó hasta la parte posterior.

PRETRATAMIENTO

15 Según se indica anteriormente, si se adoptan condiciones específicas en el tratamiento principal agente dilatador - agente no dilatador, pueden obtenerse efectos excelentes. Sin embargo, es posible producir efectos más excelentes o variedad de las películas resultantes empleando conjuntamente un pre-tratamiento antes del referido tratamiento principal, debiendo insertarse un tratamiento intermedio entre el tratamiento de agente dilatador y el tratamiento de agente no dilatador, el uso de un aditivo en el tratamiento, y un post-tratamiento subsiguiente al tratamiento principal. Estos se explican a continuación.

20 Un pre-tratamiento antes del tratamiento principal agente dilatador - agente no dilatador, que constituye el objeto de este invento, puede ser llevado a cabo en la forma siguiente.

25 Una película de polímero combinado que comprende 90 - 50% de polietileno y 10 - 50% de una clase diferente de sustancia polimérica que no sea polietileno se prepara primero por un método ordinario de moldeo de película, se trata a continuación con un líquido que es un agente dilatador para el polietileno y que posee la acción disol-

5

10

15

20

25

30



336124

5 vente para la substancia polimera de diferente clase añadida y, des-
pués de la extracción de una parte de dicho polímero, se trata nueva-
mente con un agente no dilatador para obtener un artículo semejante
al papel que posee un lustre nacarado y que es superior en su condi-
ción de imprimible.

10 Como agentes dilatadores preferibles para este fin, pueden
mencionarse tetrahidrofurano, benceno, tetracloruro de carbono, tolu-
eno, etc. Y, para extraer y retirar a voluntad la diferente clase de
polímero en la película de polímero combinado con polietileno como
15 principal constituyente utilizando tal agente dilatador líquido, basta
solamente sumergir la película en el mencionado agente dilatador.
En este caso, el tiempo suficiente de inmersión para conseguir el ob-
jetivo es menor de varios minutos, aunque depende de la composición
del polímero combinado y de la temperatura de tratamiento. En resumen,
15 para obtener el deseado lustre nacarado, basta extraer 1/4 - 3/4 de la
clase diferente de substancia polimera contenida en la película. Des-
pués del tratamiento de extracción, se sumerge la película en un agen-
te líquido no dilatador con lo cual se coagula y después se seca para
obtener una película con polietileno como principal constituyente que
20 posee un hermoso lustre nacarado y que, con la superficie tratada ás-
peramente, es superior en adaptabilidad a la impresión. Los ejemplos
definitivos son como sigue.

Ejemplo 5:

25 Un polímero combinado de 70 partes de polietileno de baja
densidad (Sumikathene 702, un producto de Sumitomo Kagaku Kogyo Co.)
y 30 partes de poliestireno (Styron 666, un producto de Asahi Dow Co.)
fue introducido en un extrusionador de tornillo que poseía un diámetro
de 40 mm para formar una película de 0,1 mm de espesor. La película
fue sumergida en un baño de benceno mantenido a 50°C durante 2 minu-
30 tos, a continuación en un baño de metanol mantenido a temperatura



336124

ambiente durante 30 segundos, y secada después al aire.

La película obtenido era opaca, poseía un lustre nacarado y era fácil de imprimir sobre la superficie respectiva, siendo buena la adhesión de la tinta.

5

Ejemplo 6:

10

Una composición preparada mezclando 70 partes de polietileno de baja densidad (Mirason, un producto de Mitsui Kagaku Kogyo Co) 30 partes de un copolímero cloruro de vinilo-acetato de vinilo (Vinylon MRS, un producto de Mitsui Kagaku Kogyo Co.) y una pequeña cantidad de estabilizador fue introducida en un extrusionador de tornillo que poseía un diámetro de 40 mm para formar una película de 0,1 mm de espesor. La película fue sumergida en un baño de tetrahidrofurano mantenido a 50°C durante 5 minutos, a continuación sumergida en un baño de metanol mantenido a 50°C durante 30 segundos, y secada al aire después. La película resultante, como la del Ejemplo 5, presentaba un hermoso lustre nacarado y podía imprimirse con facilidad, siendo buena la adhesión de la tinta.

15

20

Otro efecto obtenible llevando a cabo el pre-tratamiento reside en el hecho de que se obtiene un artículo semejante al papel marcado al agua. La marca al agua es un diseño visualmente discernible por la ligera diferencia de opacidad entre zonas respectivamente provista y desprovista de dibujo. Como es bien sabido, en el caso de papel, se diseña mediante un rodillo dandy en la pieza de alambre de una máquina de fabricar papel hasta producir un papel marcado al agua, pero, en el caso de películas de polímero, dado que son originalmente transparentes, aunque también se producen películas opacas por diversos métodos, no existe película alguna marcada al agua. Es por tanto posible modelar una película de polímero imprimiéndola mientras se calienta por encima de su punto de reblandecimiento, pero, dado que en tal caso no existe diferencia alguna en la transparencia entre las

25

30



336124

zonas respectivamente impresa y no impresa, el dibujo resultante no puede ser considerado como una marca al agua.

5 No obstante, si la película es configurada de antemano con un líquido y sometida después al tratamiento agente dilatador - agente no dilatador, la permeabilidad en el tratamiento de agente dilatador es diferente, siéndolo a su vez la opacidad, con el resultado de que se obtiene una marca al agua.

10 Los líquidos que aquí se utilizan están ampliamente divididos en agentes dilatadores y agentes no dilatadores para la substancia polimera, pero deben ser mezclables con el agente dilatador en el tratamiento principal que se lleva a cabo después del pre-tratamiento. Si se utiliza un agente dilatador como líquido de pre-tratamiento, es preferible usar una clase diferente que la misma clase de agente dilatador en el tratamiento principal, con lo cual se obtienen en muchos
15 casos buenos resultados. Asimismo, en caso de utilizar un agente no dilatador, con aquellos que hasta cierto punto poseen viscosidad, tales como parafina flúida, glicerina, etc., es relativamente fácil diseñar la película, pero resulta difícil con aquellos que presentan una viscosidad reducida, por ejemplo alcoholes tales como metanol,
20 etanol, etc.; en estos casos, si por ejemplo se disuelve acetato de polivinilo como agente de aumento de la viscosidad, puede diseñarse la película convenientemente. Además, si ha de utilizarse agua, debe cuidarse de reducir la tensión de la superficie añadiendo un agente activo correspondiente además del uso del alcohol de polivinilo como
25 agente de aumento de la viscosidad, consiguiendo con ello que el líquido sea fácil de aplicar.

30 Si la película es configurada de antemano mediante aplicación del pre-tratamiento de agente dilatador, entonces, como consecuencia de la prolongación del tiempo de tratamiento a base de agente dilatador, la zona configurada resulta mucho más dilatada que la zona no



336124

5

10

15

configurada y por tanto la opacidad resulta diferente. También, por otro lado, si se trata previamente la película utilizando un agente no dilatador, se debilita el poder de dilatación de la zona configurada en el momento en que se aplica a la película el agente dilatador en el tratamiento principal que sigue al pre-tratamiento. Y, en general, la cantidad de agente dilatador a utilizar en el tratamiento principal es mayor que la cantidad del líquido en el pre-tratamiento, de modo que el agente no dilatador con el cual se ha diseñado la película en el pre-tratamiento se difunde por completo en corto tiempo y, a partir de entonces, las zonas configurada y no configurada han de ser tratadas ambas con un líquido que posea la misma fuerza dilatadora. Sin embargo, dado que el tiempo de tratamiento con el agente dilatador es por lo general corto, del orden de segundos, la sensible diferencia en el tiempo de tratamiento entre tales zonas configurada y no configurada ejerce una influencia sobre la opacidad, con el resultado de que se obtiene una marca al agua.

A continuación se facilita un ejemplo definitivo de obtención de una marca al agua por el método citado anteriormente.

Ejemplo 7:

20

25

30

Un cloruro de polivinilo no plastificado de 50 μ de espesor (fabricado por Takasago Gomu Co.) es decorado de antemano con un diseño en una superficie usando parafina fluida, nitrobenzono, metil etil cetona, metil isobutil cetona y tetrahidrofurano, se le sumerge inmediatamente después en una solución mixta de 75 partes de tetrahidrofurano y 25 partes de isopropanol mantenido a temperatura ambiente durante 3 segundos, a continuación se sumerge en isopropanol mantenido a temperatura ambiente durante 30 segundos, con lo cual se coagula y a continuación se seca. En todos los casos se obtiene una película opaca que presenta una marca al agua.

- - - - -



336124

TRATAMIENTO INTERMEDIO

5 Según se ha indicado repetidamente con anterioridad, en este invento se lleva siempre a cabo el tratamiento agente dilatador - agente no dilatador, siendo además posible conseguir un efecto introduciendo un tratamiento intermedio entre los referidos tratamientos de agente dilatador y agente no dilatador. A continuación se mencionan cuatro métodos relativos a dicho tratamiento intermedio y efectos correspondientes.

10 Se ha puesto ya de manifiesto que, en algunos casos en el tratamiento de acuerdo con el presente invento, es baja la resistencia de la superficie o capa opaca, produciéndose un fenómeno de "caída de polvo", y para evitar tal fenómeno, el uso conjunto de agua resulta en extremo efectivo. No obstante, también puede evitarse dicha "caída de polvo" introduciendo un tratamiento intermedio del tipo que se men-
15 ciona a continuación.

Un método respectivo comprende secar una vez la película hasta cierto grado después del tratamiento con el agente dilatador y tratarla después con un agente no dilatador. Si se trata la superficie de una película de polímero con un agente dilatador para dicha substan-
20 cia y se mantiene después seca durante un tiempo apropiado a una adecuada temperatura, entonces, con la evaporación del agente dilatador líquido, se eleva la concentración de la parte dilatada o semi-dilata- da de la superficie y, simultáneamente, una parte del agente dilatador penetra aún más en el interior de la película, haciendo así progresar
25 la dilatación. Si se eleva la concentración según se indica anterior- mente, la película, cuando es coagulada por un agente no dilatador en el siguiente tratamiento, se hace más compacta en textura y el trata- miento de dilatación progresa aún más a la parte interior de la peli- cula, con el resultado de que se mejora la resistencia de la superfi-
30 cie. Y, este tratamiento de desecación intermedio se limita al punto

336124



de que la película puede mantenerse en forma y simultáneamente el agente dilatador líquido permanece hasta cierto grado sin evaporarse por completo. A medida que progresa la extensión de la desecación, se eleva la resistencia cohesiva de la superficie y se hace mayor el brillo, pero, por el contrario, tienden a disminuir ligeramente la opacidad y transparencia; por lo tanto, incluso desde tales aspectos de calidad, se hace necesario seleccionar las condiciones apropiadas. A continuación se facilitan ejemplos de este tratamiento.

Ejemplo 8:

Una película de cloruro de polivinilo plastificado de 50 μ de espesor (un artículo en el mercado, cuyo fabricante es desconocido) fue sumergida en una solución mixta de 90 partes de tetrahidrofurano y 10 partes de metanol durante 3 segundos a temperatura ambiente, sacada a continuación del baño de inmersión y secada al aire durante 20 segundos a temperatura ambiente, sumergida de nuevo después en metanol durante 30 segundos a temperatura ambiente, y por último secada al aire. La película resultante, comparada con una película tratada sin introducir el proceso de desecación, era particularmente superior en resistencia cohesiva de superficie y brillo y no mostraba gran diferencia en transparencia y opacidad, según se muestra en la siguiente tabla.

	Resistencia cohesión superficie(1)	Brillo (%)	Transparencia (%)	Opacidad (%)
Película tratada introduciendo proceso de desecación	no toma tinta Taak No. 16	60	91	81
Película tratada sin introducir proceso de desecación	no toma tinta Taak No. 12	10	92	83

(1) Medido por un verificador de impresión RI (Akira Seisakusho Co.)



336124

Ejemplo 9:

Una película de poliestireno biaxialmente orientada de 50 μ de espesor (Styrex, fabricada por Mitsubishi Jushi Co.) fue sumergida en una solución mixta de 1 parte de tetracloruro de carbono y 1 parte de acetona durante 1 segundo a temperatura ambiente, sacada a continuación del baño de inmersión y secada al aire durante 5 segundos a temperatura ambiente, sumergida después de nuevo en metanol durante 60 segundos a temperatura ambiente, y por último secada al aire. También en este caso, como en el ejemplo anterior, se obtuvo una película que presentaba resistencia cohesiva de la superficie y brillo superiores.

Una película de polietileno de alta presión de 50 μ de espesor (un artículo en el mercado, cuyo fabricante no es conocido) fue sumergida en tolueno mantenido a 90° durante 2 segundos, sacada a continuación del baño de inmersión y secada durante 5 segundos a 50°C, sumergida después de nuevo en etanol durante 30 segundos, y por último secada al aire. En este caso también fue evidente la mejora conseguida en la resistencia cohesiva de la superficie.

Otro método para evitar la "caída de polvo" mediante el tratamiento intermedio se caracteriza por llevar a cabo continuamente una operación de tratamiento de superficie de tres o más fases, como por ejemplo tratar primero la superficie con un agente dilatador, a continuación con una o más clases de líquidos cuyo poder de dilatación sea menor que el del referido agente sucesivamente en el orden más alto de dicho poder dilatador, y después con un agente no dilatador.

Los líquidos susceptibles de ser utilizados en el tratamiento intermedio que poseen menor poder de dilatación que el agente dilatador en la primera fase del tratamiento pueden incluir los siguientes:

- (1) El agente dilatador utilizado en la primera fase del tratamiento al cual se ha añadido un agente no dilatador con el fin de



336124

reducir el poder de dilatación;

5 (2) Un agente dilatador que es de clase diferente y menor en poder de dilatación que el agente dilatador utilizado en la primera fase del tratamiento, bien independientemente o mezclado con un agente no dilatador;

(3) El agente dilatador utilizado en la primera fase de tratamiento con el cual se ha mezclado un agente de menor poder de dilatación; y

10 (4) Cuando se lleva a cabo la primera fase de tratamiento bajo condiciones de calentamiento, el agente dilatador correspondiente que ha de ser utilizado a baja temperatura, bien independientemente o mezclado con un agente no dilatador.

15 Y los líquidos mencionados anteriormente deben ser todos mezclables con el agente dilatador y agente no dilatador susceptibles de ser utilizados en el tratamiento principal.

20 Con el fin de mantener alta la resistencia cohesiva de la capa opaca de la superficie de la película, es necesario asegurarse de que el tratamiento a llevar a cabo en la primera fase avanza lo más profundamente posible a la parte interior de la película. Por otra parte, según se expresa anteriormente, si el tratamiento de agente dilatador líquido progresa demasiado, se deforma la película y produce inconvenientes. Sin embargo, si se trata primero la superficie de la película con un agente dilatador líquido y a continuación con un líquido que, aun conservando las propiedades dilatadoras, sea menor en poder de dilatación que dicho líquido, como en este tratamiento intermedio, se producen fenómenos tales como que se reduce la velocidad de dilatación y la superficie asume una forma semi-coagulada, con el resultado de que la película se endurece hasta deformarse y la parte de agente dilatador de la primera fase de tratamiento que se halla presente en la película penetra profundamente en ésta, produciendo con

25

30



336124

ello el efecto de que la primera fase de tratamiento se prolonga sensiblemente; de este modo, el tratamiento es llevado a cabo más allá de los límites de la primera fase mencionada y, en consecuencia, contribuye a mejorar la resistencia de la superficie.

5

Ejemplo 10:

10

Una película de cloruro de polivinilo plastificado de 50 u de espesor (un artículo en el mercado, cuyo fabricante no es conocido) fue tratada bajo las siguientes condiciones y después secada hasta obtenerse cuatro muestras descritas en la tabla que sigue. En este caso, la primera fase de tratamiento fue llevada a cabo en las proximidades de su límite, por cuanto, de prolongarse el tiempo de tratamiento, se hubiera deformado la película. A condición de llevar a cabo el tratamiento de superficie, en todos los casos, por el método de inmersión.

15

	Primera fase	Segunda fase	Tercera fase
Muestra A	tetrahidrofurano 20°C, 7 segundos	Ninguna	metanol 20°C, 30 segundos
Muestra B	idem	tetrahidrofurano 4 partes, metanol 6 partes 20°C, 5 seg.	idem
Muestra C	idem	acetona 20°C, 2 seg.	idem
Muestra D	idem	acetona 5 partes metanol 5 partes 20°C, 5 segundos	idem

25

Las propiedades de las películas resultantes se muestran en la siguiente tabla. Según se desprende de ésta, las muestras B, C y D, sometidas al tratamiento según este invento, comparadas con la muestra no tratada A fueron particularmente superiores en resistencia de superficie y también mejores en cuanto a transparencia y opacidad.

30



336124

	Resistencia cohesión superficie (1)	Brillo (%)	Transparencia (%)	Opacidad (%)
Muestra A	Toma tinta			
	Tack No.12	8	90	80
5	Muestra B	no toma tinta		
	Tack No.16	8	95	86
	Muestra C	idem	7	94
	Muestra D	idem	8	93

(1) Medida por un verificador de Impresión RI

10

Ejemplo 11:

La misma película que en el Ejemplo 10 fue sometida al siguiente tratamiento de inmersión de cuatro fases y secada a continuación hasta obtener una película con una resistencia cohesiva de su superficie que no toma tinta Tack No. 16.

15

Primera fase	tetrahidrofurano	95 partes
	metanol 17°C, 6 seg.	5 partes
Segunda fase	tetrahidrofurano	6 partes
	metanol 17°C, 3 seg.	4 partes
Tercera fase	tetrahidrofurano	3 partes
	metanol 17°C, 5 seg.	7 partes
Cuarta fase	metanol 17°C, 30 seg.	

20

Ejemplo 12:

Una película de polietileno de alta presión de 50 μ de espesor (un artículo en el mercado, cuyo fabricante no es conocido) fue sumergida primero en tolueno mantenido a 90°C durante 2 segundos, tratándose con ello la superficie hasta el límite, sumergida a continuación en tolueno mantenido a 50°C durante 5 segundos, sumergida después en metanol durante 30 segundos a 20°C, y por último secada al aire. La película resultante, comparada con una no tratada en el tolueno mantenido a 50°C, era superior en resistencia cohesiva de superficie,

25

30



336124

transparencia y opacidad.

5 Según se indica al comienzo de la explicación, si se trata una película de polímero con un agente dilatador para dicha substancia y sucesivamente con un agente no dilatador, entonces, al reducirse en volumen a la vez que se coagula la parte dilatada, se pone áspera la superficie, pero, como resultado inevitable de ello, se pierde casi por completo el brillo, que es una de las características inherentes a la película de polímero. Para satisfacer las condiciones de que se ponga áspera la superficie y se de el brillo que, a primera vista, parecen ser contradictorias, es necesario convertir la superficie en una áspera extremadamente delicada. Según se expresa anteriormente, si se trata la película con un agente dilatador, entonces una vez secada y tratada después con un agente no dilatador se obtiene una película de mucho brillo. Con todo, aparte de ello, puede también obtenerse una película brillante incluso llevando a cabo el tratamiento intermedio que se menciona a continuación.

10 Es decir, el método de tratamiento se caracteriza aquí por el hecho de que se presiona una película de polímero sobre un sólido fijo que posea una superficie a modo de cristal o superficie suave mientras la película tiene todavía plasticidad después de ser tratada en la superficie con un agente dilatador y tratándola después con un agente no dilatador. Si se aplica tal tratamiento intermedio, puede obtenerse una película que posea un gran brillo incluso en un tratamiento combinado, por ejemplo, acetona-metanol en el cual no puede obtenerse un artículo brillante. También pueden obtenerse películas con diversos grados de brillantez variando la superficie del sólido físico sobre el cual ha de presionarse la película o la duración de dicha presión.

15 La superficie a utilizar aquí para presión es con preferencia una superficie a modo de espejo o superficie suave tal como la



5

de un metal o plancha de vidrio, pero, es preferible tratar de antemano la superficie correspondiente con una substancia tal como tetrafluoroetileno, caucho silicona o similar que es difícil de adherirse, siendo por lo tanto fácil desprender la película después de la presión. Aquí, la superficie para presionar no siempre se limita a una superficie suave o a modo de espejo; incluso si la película se presiona sobre una superficie desigual, superficie de papel o superficie de metal áspero con chorro de arena o de vidrio, la película puede transcribirla dicha superficie, pero, innecesario es decirlo, en estos casos, la superficie no se convierte precisamente en una superficie tosca y delicada brillante.

10

15

20

25

30

La mayor importancia en tal tratamiento intermedio reside en el tiempo que se emplea en presionar la película mientras la superficie respectiva posee plasticidad o fluidez apropiadas. Cuando la plasticidad es demasiado elevada, basta tan solo con presionar la película muy ligeramente, con lo cual puede transcribir la suave superficie, pero, por otra parte, en tal condición, la película es fácilmente susceptible de deformación y también se hace difícil desprender, por lo cual el manejo es extremadamente difícil. Por consiguiente, es necesario seleccionar tal condición en la cual la película no se deforma incluso cuando se retira después de presionada sobre una superficie. Es decir, el momento en que la película debe ser presionada sobre una superficie es inmediatamente después de tratarla con un agente dilatador líquido o después de secarla hasta cierto límite, una vez así tratada, con el fin de elevar la concentración de la superficie, o después de tratarla en cierto grado con un agente no dilatador con posterioridad al tratamiento con el agente dilatador pero mientras, aunque semi-coagulada, mantiene todavía un estado plastificado. Asimismo, el tratamiento a base de presión puede efectuarse con respecto a una o ambas superficies.



336124

5 Con posterioridad al tratamiento a base de presión sobre una superficie suave del tipo mencionado anteriormente, la película es retirada de dicha superficie y después o mientras se retira trata-
 10 da con un agente no dilatador hasta obtenerse un artículo semejante al papel que es brillante y posee una superficie áspera delicada. De acuerdo con este método, aun cuando se utilice como substancia polí-
 15 ra una película que tenga poco brillo, tal como una película de poli-
 20 estireno de gran impacto formada mediante un método ordinario de ex-
 trusión o calandria, es posible hacer que la película tenga mucho
 brillo.

Ejemplo 13:

Una película de poliestireno de gran impacto biaxialmente orientada de 100 μ de espesor (fabricada por Mitsubishi Monsanto Co.) fue sumergida en metil isobutil cetona mantenida a 20°C durante 5 se-
 15 gundos, mantenida a continuación entre dos planchas de vidrio muy pu-
 lidas y ligeramente presionada, retirada después de dichas placas de
 vidrio, sumergida en metanol mantenido a 20°C durante 30 segundos y
 20 secada al aire. Los resultados de una comparación con un artículo to-
 mado como muestra de referencia, no presionado sobre las planchas de
 vidrio, son los siguientes.

	Brillo (%)	Brillo después de impresión con tinta azul de añil (%)
Artículo tratado según este invento	93	51
Artículo de referencia	20	37

Ejemplo 14:

30 Una película de triacetato de celulosa (fabricada por Fuji Film Co.) que tenía un espesor de 80 μ fue sumergida en una mezcla de una parte en peso de acetato metílico y una parte en peso de aceto-



336124

5

na a una temperatura de 20°C durante un periodo de cinco segundos, y después se presionó ligeramente una superficie de la película sobre una plancha de vidrio. Después de haber retirado la plancha, la película fue sumergida en petróleo-bencina durante un periodo de un minuto para asegurar la completa coagulación. De este modo se obtuvo una película opaca que poseía un brillo excelente, como en los ejemplos anteriores.

10

Ya se ha mencionado que puede obtenerse una película opaca con marcas al agua mediante el pre-tratamiento antes del tratamiento con el agente dilatador. Sin embargo, tales películas marcadas al agua pueden también obtenerse mediante un tratamiento intermedio según se indica anteriormente.

15

La película opaca marcada al agua puede producirse tratándola con un agente no dilatador con posterioridad al tratamiento con agente dilatador, presionando la superficie respectiva, que se halla en estado de semi-coagulación durante el tratamiento no dilatador, contra un diseño de marca al agua, y solidificándola después completamente.

20

Según se describe en el párrafo anterior, la superficie de la película se hace plástica cuando se dilata, y el diseño de marca al agua puede estamparse presionándolo contra la superficie mientras esta última se encuentra aun en estado plástico. No obstante, si la presión se efectúa inmediatamente después del tratamiento con el agente dilatador, incluso una presión extremadamente ligera es suficiente para imprimir profundamente el diseño, y la diferencia entre la parte impresa y no impresa de la superficie se hace tan grande y el dibujo es tan claramente perceptible que apenas puede denominarse marca al agua. Además, cuando la película se halla en tal condición dilatada, su resistencia es insuficiente y puede crear problemas en el tratamiento de impresión. Por lo tanto, según el presente invento,

30



336124

la película, después de ser tratada con un agente dilatador, es semi-coagulada o semi-endurecida por el siguiente tratamiento con un agente no dilatador, y la fase de presión se lleva a cabo en esta condición.

5

Cuando el dibujo es estampado en la película en tal estado semi-solidificado, se destruyen numerosos poros diminutos producidos por la coagulación, pero, incluso cuando se retira la presión, los poros no poseen poder de recuperación de sus formas anteriores y permanecen en estado aplastado, haciendo así más reducida la zona de ligera dispersión, con el resultado de que disminuye la diferencia en opacidad y se obtiene con ello la marca al agua.

10

En este tratamiento es necesario prestar variación al método correspondiente según el momento en que se realice la impresión. Es decir, en la primerísima fase de coagulación, la presión empleada debe ser extremadamente ligera y a medida que aumenta el grado de coagulación, debe ponerse cuidado en aumentar la presión progresivamente.

15

Las citadas condiciones de impresión pueden variar según el espesor de la película, la clase (o poder de dilatación) de los agentes dilatadores o las condiciones de tratamiento de éstos, pero, en cada caso, pueden determinarse mediante experimento.

20

La operación de impresión no requiere ningún aparato especial, pero puede llevarse a cabo haciendo pasar la película entre un par de elementos prensadores, por ejemplo entre un rodillo de metal grabado y un rodillo de caucho o algodón.

25

Así, adoptando un método diferente del que se expone en el ejemplo 7, puede obtenerse el mismo efecto, y la forma de realización correspondiente será ilustrada en el siguiente ejemplo 15.

Ejemplo 15:

30

Una película de poliestireno biaxialmente orientada (Styrex, fabricada por Mitsubishi Jushi Co.), con un espesor de 50 μ , fue



336124

5

sumergida primero en una mezcla de 9 partes de acetona y 1 parte de tetracloruro de carbono durante un periodo de dos segundos a temperatura ambiente, y sumergida después en isopropanol asimismo a temperatura ambiente. Mientras la película estaba todavía sumergida en isopropanol, le fue aplicada comparativamente poca presión por medio de un rodillo de estampación. Se imprimió un buen dibujo de marca al agua cuando se llevó a cabo la aplicación de la presión en 3-15 segundos después de iniciarse la inmersión de la película.

ADITIVOS

10

Pueden añadirse aditivos apropiados al líquido que contiene los agentes dilatador y no dilatador empleados en el procedimiento del invento para obtener artículos semejantes al papel que poseen características diversas, y a continuación se facilita la explicación detallada al respecto.

15

Ejemplo 16:

20

Una película de cloruro de polivinilo plastificada (que se expende en el comercio, fabricante desconocido) con un espesor de 50 μ fue sumergida primero en tetrahidrofurano que contenía 0,1% de color rojo al óleo a temperatura ambiente durante un periodo de cinco segundos, tras de lo cual fue sumergida en metanol que también contenía 0,1% de color rojo al óleo a temperatura ambiente durante diez minutos, y secada al aire.

25

Según se muestra en este ejemplo, se obtiene una película opaca coloreada añadiendo a las soluciones de tratamiento colorantes solubles en los agentes dilatadores y/o no dilatadores. Mediante esta clase de tratamiento, el colorante penetra en el interior de la película, y de este modo se obtiene una película firmemente coloreada. Además, según se explicará en detalle más adelante, dado que todos los artículos semejantes al papel del invento poseen características de sensibilidad al calor, así como sensibilidad a la presión, es ven-

30

336124



tajoso para ellos ser tratados con color, porque, cuando se usan como papel de copia sensible al calor o la presión, el tratamiento con color les dará un contraste más claro.

5 Pueden utilizarse agentes de superficie y/o antiestáticos, así como los colorantes citados anteriormente, para mejorar la humectabilidad de la superficie y realzar el efecto antiestático. En especial, los efectos derivados de la adición de agentes de superficie son que puede conseguir una mejora en la humectabilidad de la superficie de la película con agua, y que permite emplear la pintura al agua, emulsión, o solución acuosa así como el aparato utilizado hasta ahora 10 en la industria de fabricación de papel para revestimiento del mismo sin modificación para los fines de revestir uniformemente las películas de polímero, haciendo así posible fabricar artículos semejantes al papel revestidos con base de película. Por otra parte, los artículos semejantes al papel revestidos producidos por este método pueden 15 producir el resultado ventajoso de una mayor resistencia cohesiva de la superficie en el lado revestido, toda vez que se presta a sus películas base un efecto de sujeción debido a su superficie áspera.

Ejemplo 17:

20 Una película de poliestireno biaxialmente orientada (nombre comercial "Styrex" de la firma Mitsubishi Jushi Co.) con un espesor de 30 μ fue sumergida en acetona a temperatura ambiente durante un periodo de dos segundos, tratando a continuación la superficie respectiva por inmersión en metanol que contenía 0,1% de agente antiestático (marca "Anstex C-200" de la firma Toho Kagaku Co.) por un periodo 25 de 20 segundos. Se aplicó un color de revestimiento que tenía la composición que se cita más abajo por medio de la barra aplicadora en una proporción de 15 g/m² a la película tratada, la cual fue secada durante diez minutos a 40°C hasta convertirse en un artículo semejante al papel revestido. 30



336124

	arcilla revestidora	100 partes
	almidón oxidado	15 partes
	caucho sintético de butadieno-	
	metilmetacrilato (marca	
5	"Polylac ML-501" de la	
	firma Toyo Koatsu Co.)	13 partes
	agua	157 partes

10 La película fue tratada de nuevo por medio de super-calandria a temperatura ambiente cargando la presión lineal de 90 kg/cm. La película tratada tenía una suavidad y brillo excelentes y su aptitud para la impresión era superior al papel revestido corriente.

15 Generalmente, el ángulo de contacto del agua a la superficie de películas de polímero es mayor, y este hecho es responsable de la dificultad de revestir uniformemente tal superficie con pintura al agua (este término se refiere a la pintura compuesta de solución acuosa, emulsión, o dispersión acuosa de pigmentos o materiales similares). Según se explica anteriormente, no obstante, en el tratamiento de dos baños del agente dilatador y el agente no dilatador, puede mejorarse la humectabilidad de las películas disolviendo previamente un agente 20 activo de superficie en las soluciones de tratamiento. Además, el revestimiento de pintura al agua de las películas de polímero se hace posible por un método alternativo, cuya explicación se facilita a continuación.

25 Este método se caracteriza por el hecho de que se trata la superficie de películas de polímero con un agente dilatador mezclable en agua, e inmediatamente después del tratamiento o tras cierto lapso de tiempo durante el cual se seca hasta cierto límite la superficie correspondiente, se extiende pintura al agua sobre la capa del referido agente dilatador. En otras palabras, este método utiliza agua con 30 diversos materiales disueltos o dispersos en la misma, en lugar del

336 124



agente no dilatador en la fase de segundo tratamiento que sigue al tratamiento inicial con agente dilatador.

5 De acuerdo con el presente invento, dado que el líquido utilizado en el primer tratamiento es un agente dilatador para el material polímero empleado, es posible la humectación uniforme de la superficie de la película y si se lleva a cabo el revestimiento con pintura al agua mientras el líquido está todavía presente sobre la superficie respectiva, se mezclan entre sí el líquido y la pintura, y de este modo puede extenderse con uniformidad la pintura al agua. Además, 10 mediante intermezcla o sustitución del agente dilatador con la pintura al agua, ciertos componentes de ésta pueden penetrar en el interior de la película, lo cual proporciona también un efecto favorable.

15 Según se desprende de las descripciones que anteceden, las sustancias polímeras empleadas en el presente invento como material base deben limitarse a aquellas que poseen la propiedad de ser dilatadas por un líquido miscible en agua, aunque también pueden utilizarse materiales polímeros de mezcla, uno de cuyos componentes que pueda dilatarse por medio de líquido miscible en agua constituya más de cierta proporción.

20 Por otra parte, este método no se limita necesariamente al uso de pintura al agua, sino que es aplicable también a la pintura de disolvente orgánico en la misma forma que se describe anteriormente. Ejemplo 18:

25 Una película de poliestireno biaxialmente orientada (marca "Santclear" de la firma Mitsubishi Monsanto Co.) con un espesor de 40 μ fue revestida en un lado con un líquido mixto compuesto por 9 partes de acetona y 1 parte de agua por medio de una barra aplicadora en la proporción de 5 g/m². Inmediatamente después del tratamiento de revestimiento, la película fue cubierta de nuevo mediante una barra aplicadora con latex copolímero de cloruro de polivinilideno (marca "Saran-

30



336 124

5 latex MA-42" de la firma Asahi-Dow Co.) que ha sido ya coloreado de azul con Alizarin Saphirol B (de la firma Mitsui Kagaku Co.) en una proporción de 6 g/m². La película tratada tenía una coloración azul uniforme, lo cual demostró que había sido revestida con la correspondiente uniformidad.

Ejemplo 19:

10 Una película de poliestireno biaxialmente orientada (marca "Styrex" de Mitsubishi Jushi Co.) con un espesor de 50 μ fue revestida en un lado por medio de una barra aplicadora con acetona en una proporción de 20 g/m². Tres segundos después del revestimiento inicial, fue aplicado al mismo lado, en la proporción de 19 g/m², un color de revestimiento que tenía la principal composición siguiente:

arcilla revestidora	100 partes
caseína	15 partes
15 latex estireno-butadieno (marca "Dow Latex No.636, de Asahi-Dow Co.)	15 partes
agua	170 partes

20 Como resultado, el color de revestimiento fue uniformemente distribuido y se obtuvo una película semejante al papel de impresión de alta calidad con suficiente resistencia cohesiva de superficie.

25 Cuando se aplica el tratamiento de dos baños a base de agentes dilatador y no dilatador del presente invento a la película de polietileno, este método va acompañado de varios inconvenientes prácticos. Uno de ellos es que se necesita una elevada temperatura del orden al menos de 50°C con el fin de dar suficiente opacidad al polietileno por medio de agentes dilatadores tales como benceno, tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, etc. Otra dificultad es que mediante este tratamiento solo es tan débil la resistencia de la capa hecha
30 opaca que es susceptible de ser arrancada de la película base.



336124

5 Sin embargo, estas desventajas pueden corregirse añadiendo aditivos apropiados a las soluciones de tratamiento según se explica con mayor detalle a continuación. Según el presente invento, tales aditivos como (1) poliestireno o cloruro de polivinilo, (2) materiales elásticos de serie diene, y (3) resinas termoestables se disuelven previamente en un agente dilatador para polietileno, y la superficie de película de polietileno es dilatada con el agente dilatador que contiene los aditivos mencionados mientras al propio tiempo se revisita con los materiales de pintura desoritos anteriormente. Después de tratada con el agente no dilatador y coagulada, se seca la película y se la somete a un tratamiento de calor.

10 En la práctica del tratamiento, resulta más conveniente tratar previamente la superficie de película de polietileno por medio de descarga en corona, tratamiento de oxidación dicromática, etc. Los agentes dilatadores preferibles que se utilizan para estos fines son benceno, tolueno, xileno, tetracloruro de carbono, tetrahidrofurano, etc.

15 El componente principal de los materiales extendidos sobre la superficie de la película de polietileno es poliestireno o cloruro de polivinilo, y también puede emplearse el copolímero o polímero mezclado compuesto por las substancias mencionadas. El caucho de la serie diene se utiliza para asegurar la firme adherencia entre dicho poliestireno o cloruro de polivinilo y la película base de polietileno, y pueden utilizarse para estos fines el copolímero estireno-butadieno, el copolímero acrilonitrilo-butadieno, policloropreno, polibutadieno, etc. La proporción de adición del caucho de serie diene al poliestireno o cloruro de polivinilo debe ser al menos de un 5%.

20 25 30 Se añaden resinas termoestables con el fin de proporcionar una dureza apropiada a la superficie de las capas opacas. Para este propósito, puede utilizarse resina de melamina-formalina, resina



de urea-formalina y similares, así como sus modificaciones cuya condensación se halla en una fase baja de progreso y que sean solubles en los agentes dilatadores mencionados. Con preferencia, la proporción de adición de tales resinas es de más de un 5% de poliestireno, etc.

5

En el tratamiento con un agente dilatador que posea la composición descrita, no se precisa ningún tratamiento especial al calor, porque incluso a temperatura ambiente puede obtenerse un resultado satisfactorio en el curso de unos cuantos segundos. Después del tratamiento con el agente dilatador, la película es tratada de nuevo con un agente no dilatador de acuerdo con el procedimiento usual de este invento, pero el tratamiento que se explica en este párrafo con el agente no dilatador se efectúa con preferencia después de que la superficie de la película ha sido secada ligeramente con el fin de disminuir el brillo de la capa revestida. A este respecto conviene hacer observar que no se requiere necesariamente que el agente no dilatador posea tal propiedad para las resinas termoestables empleadas, y que más bien se prefiere cierto grado de propiedad dilatadora, ya que de este modo se obtiene un mejor resultado en la reacción de endurecimiento que se produce con posterioridad al tratamiento mediante calor. Es conveniente que el tratamiento al calor que sigue al de coagulación sea llevado a cabo a una temperatura lo más elevada posible ya que no se produce ningún efecto adverso ni en la película base ni en la capa formada.

10

15

20

25

Ejemplo 20:

Una película de polietileno (que se expende en el comercio, fabricante desconocido) de un espesor de 50 μ fue sumergida en un líquido preparado consistente en 100 partes de tolueno en las que se han disuelto 10 partes de poliestireno (marca "Stylon 666" de la firma Asahi-Dow Co.), 5 partes de caucho de nitrilo butadieno (sepa-

30



336124

5 rado y modificado de "Hycar latex 1552", Nippon Zeon Co.) y 5 partes
de resina de melamina butilada (marca "Yuban 20S-Bu65" de la firma
Toyo Koatsu Co.) durante un periodo de 3 segundos a temperatura ambien
te, secada al aire durante 15 segundos, y después coagulada por immer-
sion en metanol a temperatura ambiente durante 30 segundos. Después de
esto la película fue secada y tratada al calor durante 10 minutos a
80°C. Se obtuvo una película de elevada opacidad que presentaba finas
partículas uniforme y estrechamente recogidas sobre la superficie. La
capa superficial así formada tenía un gran brillo, mostraba firme resis
10 tencia a la acción frotadora del papel abrasivo, y estaba fuertemente
adherida al material base. Además, la superficie de la película podía
marcarse con pluma o lápiz, y era apta para la impresión.

15 En el tratamiento con agentes dilatador y no dilatador
del presente invento, cuando se añade a dichas soluciones un agente
insuflador soluble en éstas, se obtiene un papel de copia especial sen
sible al calor, sobre el cual pueden ponerse letras en relieve median
te una operación de copia; es decir, pueden estamparse en el papel
los tipos de letra mediante copia. Como quiera que estos tipos de le
tra pueden distinguirse claramente por el sentido de tacto del dedo,
20 dicho papel encontrará aplicación en el campo del papel de copia
Braille para ciegos.

25 Para los fines descritos anteriormente, se prefieren mate
riales de película que posean puntos de reblandecimiento o fusión rela
tivamente bajos, tales como polietileno, cloruro de polivinilo, polies
tireno, hidrocloreuro de caucho, etc. Cuando se lleva a cabo el trata
miento corriente de agente dilatador con objeto de fabricar tales pe
lículas, es preferible efectuar una selección de un agente dilatador
que posea un poder dilatador comparativamente elevado, toda vez que es
conveniente que el agente insuflador contenido en el agente dilatador
30 penetre lo más profundamente posible en el interior de la película base.



336124

5 El agente insuflador debe ser soluble en el agente dilata-
dor empleado, y su selección debe depender del punto de reblandecimien-
to o fusión de los materiales polímeros; se prefieren los agentes in-
sufladores que poseen una temperatura de descomposición al calor me-
nor de 150°C, tales como los que se citan a continuación. La cantidad
de tal agente insuflador debe ser sensiblemente superior a un 0,5% en
10 peso de la película tratada, y se prefiere un agente insuflador que
posea un color más ligero o bien sea incoloro. Los agentes de produc-
ción de espuma apropiados son: nitrito de tert-butilamina, nitrito de
guanidina, 1,1'-ditiodiformamidina, N-nitro-N'-ciclohexilurea, diazo-
aminobenceno, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 1,1'-azobisciclohexanocar-
bonitrilo, dietilaminosulfonil hidrazida, bencenosulfonil hidrazida,
p-tert-butilbenzoil azida, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida,
1-metil-3-fenil-triazina, cloruro de bencenodiazonio, diazoacetoamida,
15 azodicarboamida, dietilazodicarbonato, tiofenil-hidrazona, trinitro-
sotrimetilenotriamina, carbamilazida.

Después de que la superficie ha sido tratada con el agen-
te dilatador que contiene tal agente insuflador, es coagulada por el
agente no dilatador y secada de acuerdo con el procedimiento usual de
20 este invento. No obstante, puede secarse la película directamente des-
pués del tratamiento con el agente dilatador, omitiendo el posterior
tratamiento de agente no dilatador.

Quando se realiza una copia especial sensible al calor
utilizando películas así producidas que contienen un agente insufla-
dor, puede emplearse una máquina copiadora de oficina sensible al ca-
lor, cuyo uso se halla extendido en la actualidad, sin modificación
25 en la misma forma que en el caso de papel de copia ordinario sensible
al calor. Es decir, cuando se coloca la película tratada sobre el pa-
pel original con líneas o dibujos y se la hace pasar a través de la
máquina, se obtiene una copia opaca y sólida o estampada, por cuanto
30



336124

5 el calor que emana del calentador de rayos infrarrojos situado en el interior inicia una absorción selectiva en la zona de líneas o dibujos y el calor transmitido a la película hace que el agente insuflador actúe en la zona que corresponde exactamente a la figura original convirtiéndose así dicha zona en dilatada o sobresaliente. A fin de facilitar aun más la producción de espuma o resalte en la operación de copia, es aconsejable cubrir la película con un tamiz de malla, y con preferencia debe seleccionarse un tamaño de malla apropiado que deberá depender de los respectivos objetos susceptibles de copia.

10 Ejemplo 21:

15 En este ejemplo se emplearon dos muestras; una de ellas fue preparada sumergiendo una película de poliestireno biaxialmente orientada (marca "Styrex" procedente de la firma Mitsubishi Jushi Co) con un espesor de 50 μ en una mezcla disolvente de 65 partes de benceno y 35 partes de metanol en la que se habían disuelto 2 partes de diazaminobenceno durante un periodo de dos segundos a 20°C y secando la sin más tratamiento. La segunda muestra se preparó del mismo modo que la primera, excepto que su preparación fue seguida de un tratamiento de inmersión en metanol durante 30 segundos a 20°C y desecación al aire a temperatura ambiente. Estas muestras fueron insertadas (A) entre un periódico y un tamiz de seda de grado 100, copiadas por máquina copiadora "Thermofax" (de Minnesota Mining Mfg. Co.), y se obtuvieron claras copias de letras en blanco relieve. A continuación fueron insertadas (B) entre el papel original impreso en negro con 20 tipos de números y un tamiz de seda de grado 19, y copiadas por la misma máquina. Se produjeron cifras estampadas claramente distinguibles por el sentido del tacto.

25 POST-TRATAMIENTO

30 La siguiente descripción se refiere al post-tratamiento del invento siguiente al tratamiento con agentes dilatador y no dila-

336 124



tador.

5 Aun cuando es posible tratar solamente la superficie de un lado de la película de acuerdo con el invento, la película así tratada presenta contracción o deformación, y se forman tantos rizados y arrugas difíciles de corregir incluso por el tratamiento corriente mediante calor, que el artículo terminado no puede resultar de uso práctico. Sin embargo, puede obtenerse una película satisfactoria sin rizados o arrugas de acuerdo con el tratamiento de un lado descrito a continuación.

10 Para los fines de hacer áspera o gruesa solamente una superficie de la película, se utiliza película de polímero de forma de saco formada por inflación técnica por ejemplo, o doblando un trozo de película en dos o sobreponiendo dos trozos de película, poniendo éstos en estrecho contacto mecánica o electrostáticamente. Utilizando
15 película así preparada, se trata ésta a continuación mediante un agente dilatador. Cuando se sumergen trozos de la película propiamente unidos por cualquiera de los métodos citados en un baño de agente dilatador durante un periodo de tiempo conveniente, el agente penetra tan solo ligeramente en el interior de la zona periférica por capilaridad,
20 con el resultado favorable de hacer dicha zona disolvente-fusionada o herméticamente cerrada. Con la zona periférica así fusionada o cerrada por completo conjuntamente, el agente dilatador no puede penetrar en el interior, y por lo tanto los dos trozos de película solo pueden ser tratados en la superficie exterior respectiva. Después del tratamiento
25 expuesto, se trata también la película con un agente no dilatador con el fin de coagular la superficie, y después de secada se obtienen dos trozos planos de película cerrados en forma de saco con solamente una superficie respectiva tratada.

30 Como quiera que los trozos de película áspera por el tratamiento citado se mantienen planos en equilibrio momentáneo en la direc



5 ción respectiva de los rizos (esto es, en cada lado tratado), se supone que cada trozo se ondula sobre la parte tratada cuando la zona cerrada ha sido cortada. Sin embargo, cuando se trata la película en forma de saco por un periodo de 1 - 30 minutos a una temperatura apropiada y se recorta después la zona cerrada, puede obtenerse una película lisa sin rizos o arrugas. En el tratamiento por calor expuesto anteriormente, puede emplearse cualquier técnica ordinaria con tal de que la temperatura se mantenga por debajo del punto de fusión del material de película polimera utilizado.

10 Ejemplo 22:

15 Dos piezas de película de poliestireno (Styrex, de Mitsubishi Jushi Co.) con un espesor de 50 μ fueron estrechamente unidas y pasadas a través de rodillos de contacto colocados en acetona a temperatura ambiente a un intervalo de aproximadamente 15 cm con un ritmo de movimiento de 3-4 segundos. Después de ser sumergidas en metanol durante 30 segundos, fueron secadas por corriente de aire de 70°C, tratadas para corrección en un secador de aire caliente a 70°C durante 3 minutos, y después fue recortada la zona cerrada (de un ancho aproximado de 2 mm) de la combinación en forma de saco.

20 La pieza así obtenida estaba perfectamente exenta de ondulaciones o arrugas, y era extremadamente lisa; la superficie no tratada de la película de poliestireno estaba exactamente igual que antes, pero en el lado tratado se había producido una superficie uniformemente áspera que podía ser marcada incluso con lápices.

25 Como post-tratamiento, también resulta efectivo pulir la superficie, por ejemplo por medio de supercalandria usada de ordinario en la industria de fabricación de papel. Cuando se hace la superficie suave destruyendo o aplastando numerosos poros diminutos hasta cierto límite por medio de supercalandria después del tratamiento con agentes dilatador y no dilatador, se mejora la aptitud de la película para la

30

336 124



impresión sin disminución esencial en el grado de absorción de la tinta impresora.

5 La siguiente explicación se refiere a una forma de realización que ilustra un tratamiento sucesivo de película de poliestireno con acetona y metanol. La película obtenida mediante tal tratamiento es opaca y blanca en color, y posee una superficie delicadamente áspera. Cuando se efectúa sobre ella la impresión en determinadas condiciones, sin embargo, a pesar de la absorción extremadamente rápida de la tinta, la representación de puntos de medio tono es pobre y la imagen
10 impresa adolece de falta de agudeza y se convierte en mate. Pero tratando dicha película por medio de supercalandria y llevando a cabo la operación de impresión en la misma condición citada anteriormente, puede mejorarse la representación de puntos de medio tono sin disminución esencial en la absorción de la tinta, con el resultado natural de que
15 la imagen impresa es nítida y posee un brillo superior.

Este fenómeno debe interpretarse como sigue. Cuando se trata la película de poliestireno con acetona y metanol, se producen poros relativamente grandes, que pueden reconocerse claramente incluso con un microscopio de poca ampliación, y la rápida absorción de la tinta de imprenta y pobre brillo de la misma se consideran atribuibles a este tipo de formación de poros. No obstante, tales numerosos poros formados en la superficie son sensibles a la presión, y se destruyen o aplastan con facilidad por tal procedimiento, siendo incapaces de recuperar su forma anterior. Por consiguiente, si se determina acertadamente el grado de presión, no serán aplastados o destruidos por completo, sino que se les permitirá retener cierta cantidad de espacio vacío en su interior incluso cuando se haga la superficie mucho más lisa. Sabido es que la lisura de la superficie impresa es uno de los requisitos previos en el arte de imprimir, y especialmente una película de polímero, siendo menos amortiguadora que el papel, se ve afectada en su
20
25
30

336124



5 condición de imprimible en un grado importante incluso por una superficie tan delicadamente áspera como puede tolerarse fácilmente en el caso de papel. Según se desprende de la descripción que antecede si no es satisfactoria la aptitud para la impresión de una película por medio del tratamiento de agentes dilatador y no dilatador solamente, puede mejorarse tratando la superficie con rodillos de presión de tal modo que se retiene cierta cantidad de cavidades diminutas y al propio tiempo se mejora la lisura de la superficie de la película.

10 Con preferencia, el tratamiento a base de presión se lleva a cabo por medio de calandria consistente en más de dos rodillos, especialmente por supercalandria compuesta por rodillos de algodón y rodillos de acero. Esencialmente la película de polímero posee poca plasticidad por debajo de la temperatura de reblandecimiento, de tal modo que resulta difícil impartir lisura a su superficie mediante aplicación de presión. Según el invento, no obstante, ya ha sido formada la capa con poros sensibles a la presión, que pueden ser aplastados mediante ésta, así pues es posible suavizar la superficie así tratada incluso a temperatura ambiente. Cuanto más se eleva la temperatura de tratamiento, más fácil resulta el tratamiento de lisura por medio de calandria, pero la temperatura debe mantenerse de todos modos por debajo del punto de fusión de los materiales respectivos empleados. Dado que el tratamiento de presión produce la destrucción parcial de los poros diminutos, es inevitable cierto grado de pérdida en la opacidad de la película. Y si las condiciones de tratamiento por presión son demasiado severas (por ejemplo, temperatura y presión elevadas), los poros pueden resultar completamente destruidos, y aunque la superficie de la película sea tan suave como lo era antes del tratamiento con el agente dilatador, el grado de absorción de la tinta se pierde por completo. Este fenómeno es un resultado desventajoso de todo el tratamiento, incluido el de presión. Por consiguiente, deben determi-

15

20

25

30



336 124 - y SER

narse en cada caso las condiciones más favorables al tratamiento por presión, que depende de los materiales de película de polímero utilizados y de las condiciones de tratamiento de los agentes dilatador y no dilatador.

5

Ejemplo 23:

Una película de poliestireno biaxialmente orientada (fabricada por Mitsubishi-Monsanto Co.) de un espesor de 50 μ fue tratada a temperatura ambiente bajo las siguientes condiciones:

10

Muestra	Agente dilatador	Tiempo tratam ^o (seg.)	Dsecación intermedia	Agente no dilatador	Tiempo tratam ^o (seg.)
A	acetona	2	omitida	metanol	30
B	acetona 1 parte tetracloruro de				
15	carbóno 1 parte 2		omitida	metanol	30
C	metilisobutil- cetona 9 partes				
	metanol 1 parte 3		efectuada	metanol	30

20

La lisura de superficie de estas muestras fue satisfactoria en el orden creciente de C, B y A, y fueron directamente utilizadas en impresión en relieve (fototipografía) por medio de prensa de prueba Vandercook, y se comprobó que sus efectos de impresión eran superiores en el mismo orden de C, B y A. Estas tres clases de muestras fueron pasadas dos veces a través de la presión de rodillos de algodón y acero en la supercalandria de prueba a la temperatura de superficie de 40°C y presión de 50 kg/cm, e impresas después en las mismas condiciones expuestas anteriormente. Aun cuando el grado de absorción de la tinta descendió ligeramente en cada muestra, se mejoró la representación de puntos de medio tono y se obtuvieron impresiones excelentes.

30

- - - - -



336124

Ejemplo 24:

Una película de polietileno de alta presión con un espesor de 70 μ fue sumergida en tolueno durante un periodo de un segundo a 95°C, y sumergida después en una mezcla líquida de 9 partes de metanol y 1 parte de agua a temperatura ambiente durante 30 segundos para efectuar la coagulación. Después de secada, la película fue pasada una vez entre un par de rodillos de acero a la temperatura de superficie de 40°C y presión de 40 kg/cm. Utilizando la película así tratada fue llevada a cabo la impresión por medio de la misma prensa de tipo en relieve que la utilizada en el ejemplo anterior, y se obtuvo una imagen impresa excelente. A este respecto, uno de los efectos notables fue que la tinta impresora se adhirió más satisfactoriamente que en el caso de una impresión de película clara de polietileno ordinaria que no tuvo el tratamiento expuesto.

Según se desprende de las explicaciones detalladas facilitadas anteriormente, cuando una película de polímero es sometida a tratamientos sucesivos con agente dilatador y agente no dilatador de acuerdo con el invento, pueden obtenerse diversas clases de película semejante al papel, derivada de diferentes materias primas para la misma, que poseen varias características, y superficie, aptitud para la escritura, o para la impresión, variando las condiciones particulares de tratamiento, así como mediante la combinación apropiada de tratamientos de diversas clases, tales como pre-tratamiento, tratamiento intermedio o post-tratamiento con o sin el uso de aditivos adecuados. La película semejante al papel del presente invento puede servir como substitutivo de papel para casi todos los fines, como por ejemplo para escribir, dibujar, imprimir, escribir a máquina, balotear, decorar, impermeabilizar, tratamiento antiácido, inhibición a la corrosión, etc. Además, cuando se aplica sobre la superficie de la película tratada color de revestimiento comúnmente usado en la fabricación de papel,



336124

puede producirse película semejante al papel de imprimir cuya aptitud para la impresión es muy superior a la del papel revestido corriente.

5 Por otra parte, la película del invento puede usarse para fines de copia sensible a la presión así como al calor, toda vez que la capa opaca de la superficie provista por nuestro tratamiento es sensible a la presión y al calor, de tal modo que resulta transparente en las zonas prensada o calentada. Asimismo, las propiedades expuestas pueden utilizarse en la preparación de artículos semejantes a papel graciosamente dibujados con zonas transparentes y opacas magníficamente entrelazadas. Tales artículos pueden producirse fácilmente mediante un tratamiento de estampación calor-presión de nuestra película utilizando rodillos estampadores ordinarios.

10 Además de éstas, pueden prepararse película de polietileno con un hermoso brillo nacarado, película de poliestireno permeable al aire, película opaca marcada al agua, y ahora es posible fabricar papel de copia especial sobre el cual se estampan o elevan letras o dibujos cuando pasa a través de un aparato copiador sensible al calor, de tal forma que las líneas o puntos copiados pueden tener una forma sólida o cúbica. Este puede ser utilizado como papel de copia Braille para beneficio de los ciegos.

15 Según se expone anteriormente, los artículos semejantes a papel de este invento poseen una amplia variedad de usos y su valor práctico es extremadamente grande.

20 Aunque se ha utilizado el término "película" a todo lo largo de la presente memoria, debe quedar bien entendido que todos los tratamientos descritos anteriormente pueden también aplicarse al objeto comúnmente denominado "hoja".

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

30 - - - -

336 1244 D



- REIVINDICACIONES -

1

1. Un método para fabricar un artículo termoplástico altamente molecular semejante al papel apropiado para escribir e imprimir, caracterizado porque permite a un agente dilatador que tiene una solubilidad de menos de 0,2% en la resina constituyendo una película termoplástica altamente molecular, actuar sobre la superficie de dicha película hasta formar una capa dilatada, aplicando un tratamiento intermedio físico y/o mecánico a dicha capa dilatada, permitiendo a un agente no dilatador actuar sobre dicha capa dilatada, siendo dicho agente no dilatador mezclable con dicho agente dilatador, pero sin ejercer acción dilatadora alguna sobre dicha película molecular, y se

5

10

2. Un método según la reivindicación 1, en el cual una película formada con un copolímero o con una mezcla de sustancias termoplásticas se usa como tal película termoplástica altamente molecular.

15

3. Un método según la reivindicación 1, en el cual se emplea un agente dilatador con una pequeña cantidad de agua añadida.

4. Un método según la reivindicación 1 en el cual se usa uno o una combinación de dos o más agentes dilatadores.

20

5. Un método según la reivindicación 1, en el cual dos o más tipos de agentes dilatadores con diferente poder dilatador se dejan actuar sucesivamente a partir del que tenga mayor poder dilatador.

6. Un método según la reivindicación 1, en el cual se usa un agente dilatador con una pequeña cantidad de aditivo distinto del agente dilatador.

25

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 3 a 6, en el cual, se emplean como aditivos al agente dilatador, al menos uno de los disolventes para la película base, agentes insufladores y/o sustancias poliméricas distintas de la resina que constituye la película base.

30

336 1244



1

8. Un método según la reivindicación 1, de tratamiento intermedio, en el cual el secado se lleva a cabo entre la etapa del tratamiento con un agente dilatador y la etapa del tratamiento con un agente no dilatador.

5

9. Un método según la reivindicación 1, de tratamiento intermedio, en el cual la capa dilatada es presionada con un plano suave o un plano áspero para cambiar el estado de la superficie de la capa.

10

10. Un método según la reivindicación 1, de tratamiento intermedio, en el cual la capa dilatada en estado semicoagulado es presionada con una placa con dibujos para formar un vaciado al agua en la capa.

15

11. Un método según la reivindicación 1, en el cual un agente no dilatador es utilizado con una pequeña cantidad de agua añadida.

20

12. Un método según la reivindicación 1, en el cual se emplean uno, dos o más tipos de agentes no dilatadores.

13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el cual se emplean como aditivos al agente no dilatador, al menos uno de los agentes superficialmente activos, agentes antiestáticos y/o colorantes.

25

14. Un método según la reivindicación 1, en el cual la capa dilatada coagulada se seca por medio de aire.

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN METODO PARA FABRICAR UN ARTICULO TERMOPLASTICO ALTAMENTE MOLECULAR SEMEJANTE AL PAPEL".

30

336 124 44 DIC.



1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente -
Memoria descriptiva que consta de cuarenta y cinco páginas mecanogra-
fiadas.

Madrid, 26 de Enero de 1.967

5

BERNARDO UNGRIA

P.P.

10

15

20

25

30