

S/Ref.: G/61807/GL/cp

N/Ref.: O.G. 20.682/ms.



PATENTE DE INVENCION

383302

SECCION TERCERA
CLASIFICACION
CLASE 21
SUBCLASE II

83302

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PAPEL DECORATIVO TRATADO  
CON COMPOSICIONES DE RESINAS TERMOENDURECIBLES MODI  
FICADAS".

-----

Solicitante: La compañía italiana: CARTIERE AMBROGIO  
BINDA S.p.A., con domicilio en Corso di  
Porta Romana, 13. MILAN (Italia).

-----

Inventor: D. Steno BAJ.

-----

383302

1 SEP



La presente invención se relaciona con un procedimiento para obtener papeles decorativos monocolors o estampados, tratados con composiciones de resinas termoendurecibles modificadas, del tipo poliéster insaturado y alílico.

5.

En el campo específico de los papeles decorativos tratados con resinas termoendurecibles, se conocen los procedimientos de impregnación con resinas melamínicas y resinas fenólicas. Estos papeles se emplean para la producción de los denominados laminados plásticos decorativos melamínicos de cuerpo fenólico.

10.

Para la fabricación de los laminados plásticos se requieren particulares prensas en las que sea posible obtener las siguientes condiciones de prensado:

15.

Presión: 50 - 150 kg/cm<sup>2</sup>  
Temperatura: 145 - 155°C  
Tiempo: 45 - 90 minutos (comprendiendo el ciclo de cocción y refrigeración).

20.

Además, recientemente se han estudiado resinas melamínicas modificadas que han permitido desarrollar procedimientos de tratamiento de papeles decorativos adecuados para el revestimiento de papeles de madera a baja presión. En este caso, las condiciones de prensado

25.

pueden ser las siguientes:

Presión específica: 18 - 50 kg/cm<sup>2</sup>  
Temperatura: 145 - 160°C  
Tiempo: 10 - 40 minutos (que comprende el ciclo de cocción y refrigeración).

30.

383302

11 SEP. 1970



5. Se conocen también procedimientos de tratamiento de los papeles decorativos con resinas alílicas, los cuales presentan sin embargo determinados defectos para el embellecimiento de superficies de madera, porque proporcionan escaso brillo y tienden a adherirse a las chapas.

10. El objeto de la presente invención es el de obtener papeles decorativos tratados con resinas termoendurecibles poliéster insaturadas y alílicas que pueden emplearse:

1) Para la fabricación de laminados plásticos, especialmente del tipo delgado (0,6 mm aproximadamente), dotado de particulares características de flexibilidad, no observables en el tradicional laminado melamínico.

15. En este caso, adoptando los papeles tratados de la invención, varían notablemente el ciclo de cocción respecto al ciclo normal para laminados melamínicos.

20. 2) Para el revestimiento de los paneles de madera del tipo acepillado, fibroso, compensado, granuloso, listado y de capas múltiples.

También en este caso, el ciclo de prensado varía en el sentido de su reducción respecto a los papeles melamínicos a baja presión.

25. 3) Para revestimiento de chapas metálicas.

4) Para revestimientos de superficies de distintos materiales empleados en la prefabricación (Eternit, varios aglomerados cementosos y paneles de yeso).

30. Según la invención, el procedimiento para obtener papeles decorativos tratados con composiciones de resinas termoendurecibles, utilizables a baja presión -

383302

11 SEP 1970



- para la fabricación de laminados decorativos y para la aplicación a bajas presiones sobre soportes en la obtención de laminados y superficies revestidas, resistentes a la abrasión, se caracteriza esencialmente por el hecho
5. de que se tratan papeles decorativos monocolors o estampados mediante impregnación sencilla, doble impregnación o impregnación sencilla y ulterior empegadura con soluciones orgánicas de resinas del tipo poliéster insaturado y/o alílico, reticulador monómero, agente desprendedor,
10. catalizador, que contienen gel de sílice como agente tixotrópico modificador de la fluidez en el prensado en caliente.

- La ventaja fundamental de los papeles impregnados con resinas poli-ésteres insaturadas y alílicas de
15. la invención, es la de poderse "laminar" o aplicar a distintas superficies a una presión notablemente reducida y a una temperatura y tiempo inferiores respecto a los papeles melamínicos. Normalmente, el ciclo de cocción es el siguiente:

20.                   Tiempo:           2 - 10 minutos  
                      Temperatura:   120 - 160°C  
                      Presión:           5 - 20 Kg/cm<sup>2</sup>

- Es de destacar que en este caso puede eliminarse también la fase de refrigeración; después de la única
25. cocción, el panel revestido o los laminados pueden retirarse en caliente de la prensa.

- En la práctica, las ventajas son notables porque las prensas adaptadas para su aplicación a estos papeles pueden ser también las habitualmente empleadas para el chapado de madera, que son naturalmente de costo
- 30.



reducido respecto a las grandes prensas usadas en el campo de los laminados plásticos decorativos.

- 5. Además de las ventajas prácticas de la metodología de aplicación, existen otras relativas a la resistencia físico-química de las superficies obtenidas. En efecto, los papeles impregnados con estas particulares resinas poliésteres insaturadas y alílicas, una vez aplicados a las superficies o laminados, resisten todas las pruebas N.E.M.A. que regulan las características de los laminados plásticos decorativos. En particular presentan respecto a los laminados melamínicos mejores características de solidez a la luz, resistencia al agrietamiento, a los impactos y a la abrasión. Estas últimas características resultan indispensables especialmente en el campo del revestimiento de superficies en general.
- 10.
- 15.

- 20. Los papeles decorativos a tratar pueden ser del tipo usado para los laminados plásticos melamínicos, es decir, de elevado contenido en alfacelulosa (90% como mínimo) y elevado contenido en cenizas de TiO<sub>2</sub> (del 10 al 30%), absorbente (30 a 60 mm de absorción Klemm después de 10 minutos, en sentido longitudinal) y resistente en húmedo.

- 25. También es posible emplear con buenos resultados papeles de elevado contenido en alfa-celulosa, pero menos absorbentes (10 a 30 mm de absorción Klemm después de 10 minutos en sentido longitudinal) y con un contenido inferior en cenizas.

El peso del papel decorativo a tratar puede oscilar entre 40 y 200 g/m<sup>2</sup>.

- 30. En el caso de los papeles más absorbentes, es



necesario el empleo de una resina de escasa fluidez en el prensado en caliente, mientras que en el caso de los papeles poco absorbentes, la resina deberá retener una elevada fluidez en el prensado en caliente.

5. Las resinas empleadas para este procedimiento, como queda dicho, son del tipo poliéster isoftálico no saturado y alílico. Se obtienen resultados particularmente buenos con resinas poliésteres isoftálicas constituidas por 3 moles; de glicol propilénico, 2 moles de anhídrido maleico y 1 mol de ácido isoftálico. Estas resinas son muy reactivas, de elevado punto de fusión y distorsión y de elevada temperatura máxima isotérmica. Son reticuladas por monómeros escasamente volátiles, como por ejemplo ftalato dialílico, metacrilato metílico, diacetodiacrilamida, tolueno vinílico, alfa-metilestireno, benceno, divinílico y cianurato trialílico.
- 10.
- 15.

- El catalizador empleado se utiliza en función del ciclo de cocción deseado, usándose en general el perbenzoato butílico terciario y el peróxido de benzoilo. También pueden emplearse otros catalizadores, como el peróxido de metiletiletona, el peroxctoato butílico terciario, el peróxido de dicumilo, el peróxido de laurilo y el peróxido de 2,4-diclorobenzoilo. Se ha observado además que con la adición de aceleradores, como sales de cobalto, manganeso y vanadio o alquil-arilaminas, es posible reducir ulteriormente la temperatura de prensado.
- 20.
- 25.

- Se usan también un agente tixotrópico a base de gel de sílice y una sustancia separadora interna, como por ejemplo los alquil-fosfatos.
- 30.



383302

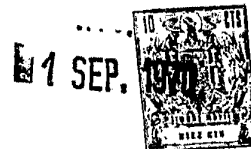
- Las resinas alílicas empleadas pueden ser del tipo DAPON (Producidas por F.M.C., Estados Unidos), constituidas por polímero de ftalato dialílico y reticuladas con monómetro de ftalato dialílico y catalizadas con una mezcla de perbenzoato butílico terciario y peróxido de benzoilo. Para estas resinas pueden utilizarse también los catalizadores anteriormente indicados.
- 5.

- La hoja de papel decorativo se impregna con las técnicas habituales de impregnación sencilla, doble impregnación o impregnación y ulterior empegado.
- 10.

En el caso de una sola impregnación, se hace pasar el papel por un baño de impregnación y se seca ulteriormente en un canal, de modo que el papel cuente con una carga aproximada de resina del 50 al 65%.

- En cambio, en el caso de una doble impregnación o de impregnación seguida de empegadura, después del primer paso por el baño de impregnación y ulterior secado, se trata nuevamente el papel mediante inmersión en un segundo baño de impregnación o de empegadura y luego se seca en un segundo horno. La resina total cargada en el papel resulta siempre del 50 al 65% aproximadamente, respecto al peso total.
- 15.
- 20.

- Los papeles obtenidos por doble tratamiento con la misma solución de resina ofrecen unas mejores características de resistencia, de modo particular a la abrasión. Con el doble tratamiento pueden emplearse dos resinas distintas, concretamente una de más elevada fluidez en el prensado en caliente en la fase de impregnación y otra de más baja fluidez en dicho prensado, en la fase de segunda impregnación o empegadura.
- 25.
- 30.



383302

5. Se ha observado que con estas condiciones de impregnación se obtiene un papel de buenas características de adherencia a las superficies a revestir y al mismo tiempo unas buenas características superficiales de resistencia a la abrasión y de uniformidad de acabado, obtenida tanto con chapa brillante como opaca.

10. Como queda indicado, en la formulación de la resina participa un agente tixotrópico a base de gel de sílice. La introducción de esta carga incluye sobre la fluidez de la resina en el prensado en caliente. Cuanto mayor sea el contenido de aquélla, menor resultará la fluidez de la resina bajo prensado en caliente. Este detalle es muy importante desde el punto de vista cualitativo, puesto que dosificando oportunamente el gel de sílice pueden obtenerse buenas uniformidades superficiales, un buen grado de brillantez y una buena resistencia a la abrasión.

15. Sin agente tixotrópico, la resistencia a la abrasión puede evaluarse en un máximo de 10 a 40 revoluciones (según la norma N.E.M.A.), mientras que con el gel de sílice pueden alcanzarse unas resistencias incluso superiores a 400 revoluciones (siempre según la norma N.E.M.A.). Naturalmente, estos datos se refieren a superficies solamente con decoración estampada y sin recubrimiento.

20. Es interesante destacar que las dimensiones de las partículas influyen sobre el comportamiento del elemento tixotrópico. Se ha observado que el gel de sílice con unas dimensiones de partículas muy reducidas (de 5 a 40 milimicras) y una área superficial muy

30.

383302

1 SEP.



grande, se comporta mejor que el de dimensiones mayores y con un área superficial menor.

5. El procedimiento relativo a la impregnación en una sola fase o en dos fases de papeles decorativos con las composiciones de resinas poliésteres y alquílicas anteriormente descrito y objeto de la invención, se ilustra mejor con algunos ejemplos que sólo tienen un valor indicativo y no limitativo.

10. Se trata con una solución de resina poliéster al 50% en disolvente acetónico, un papel decorativo estampado, de elevado contenido en alfacelulosa y con un 15% de cenizas, con una absorción Klemm de 40 mm y con un peso de 80 g/m2.

15. La resina poliéster en solución al 30% de estireno con un 1% de peróxido de benzoilo, presenta las siguientes características:

	tiempo de gelificación (S.P.I. 82, 2°C):	5 - 9 minutos
	tiempo de endurecimiento (S.P.I. 82, 2°C):	7 - 9 minutos
	máxima temperatura exotérmica:	240 - 260°C
20.	número de ácido	inferior a 25
	número de hidróxilo	40

La solución de la resina poliéster para la impregnación tiene la siguiente formulación:

	resina poliester:	90 partes en peso
25.	monómero de ftalato dialílico	10 partes de peso
	gel de sílice	10%
	agente separador (fosfato alquílico)	0,5%
	peróxido de benzoilo	1% en seco.

30. Se sumerge el papel decorativo en esta solución de resina poliéster y luego se hace pasar por un horno pa-



383302

ra su secado, en el que se mantiene la temperatura a 80-85°C.

Después del enjuague, el papel queda impregnado con un 60% aproximadamente de resina.

- 5. El papel impregnado se prensa seguidamente en caliente sobre un panel de madera acepillada, con las siguientes condiciones de prensado:

presión: 12 kg/cm<sup>2</sup>  
 tiempo: 5 minutos  
 temperatura: 140°C  
 Ciclo sin enfriamiento.

10.

El papel queda bien adherido al panel y la superficie presenta un buen grado de brillo.

15.

En la prueba de abrasión realizada según la norma N.E.M.A., IP 2.201, se obtiene un resultado de 140 revoluciones y 0,080 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

Ejemplo 2

20.

Se impregna un papel decorativo como el del ejemplo 1 en una solución acetónica de resina alílica al 60% en seco.

La formulación de la resina es la siguiente:

25.

resina DAPON 35 (número de yodo, 55-63, número ácido, 3; viscosidad de solución al 50%, a 30°C, de 70 a 100 cps; intervalo de reblandecimiento, 80-110°C)	85 partes en peso
monómero de ftalato dialílico	15 partes en peso
gel de sílice	10%
agente separador (fosfato alquílico)	0,5%
peróxido de benzilo (en seco)	1,5%
perbenzoato butílico terciario	1,5%

30.

Luego se seca el papel en un horno a una temperatura de 90°C.

La resina cargada es del 60%.

1 SEP. 1970



383302

Se prensa el papel trado sobre un panel de compensado de 6 mm de espesor, con las siguientes condiciones:

- 5. Presión: 12 kg/cm<sup>2</sup>
- tiempo: 5 minutos
- temperatura: 155°C (extracción en caliente).

El papel se adhiere bien al panel y la superficie presenta un buen grado de brillo y en la prueba de abrasión se obtienen 140 revoluciones y 0,085 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

10.

Ejemplo 3

Se impregna con una solución acetónica de resina poliéster al 55% en seco, un papel decorativo estampado de 70 g/m<sup>2</sup>, con un contenido en cenizas de bióxido de titanio y óxidos de hierro del 12% y con una absorción Klemm de 20 mm.

15.

Formulación de la resina:

- resina poliéster (como en el ejemplo 1) 85 partes en peso
- monómero de ftalato dialílico 15 partes en peso
- 20. gel de sílice 5%
- agente separador (fosfato alquílico) 0,5%
- peróxido de benzoino 1,5% en seco.

Después de secarse en un horno a 85°C, el papel queda cargado con un 58% de resina.

25.

El papel tratado se prensa sobre un panel fibroso del tipo "masonite", con las siguientes condiciones:

- presión 15 kg/cm<sup>2</sup>
- tiempo 5 minutos
- temperatura 140°C (extracción en caliente).

30.



303302

La superficie resulta brillante y bien fijada al panel de madera.

Resistencia a la abrasión: 100 revoluciones y 0,085 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

5.

Ejemplo 4

Se impregna en dos fases con dos soluciones de resina poliéster, un papel decorativo monocromático de un contenido en cenizas del 10% de bióxido de titanio, de un peso de 90 g/m<sup>2</sup> y con una absorción Klemm de 38 mm.

10.

La primera solución acetónica de resina poliéster al 50% en seco tiene la siguiente formulación:

15.

resina poliéster (como en el ejemplo 1)	85 partes en peso
monómero de ftalato dialílico	15 partes en peso
gel de sílice	5%
agente separador (fosfato alquílico)	0,5%
peróxido de benzoilo	1%.

20.

Después de secarse en un horno a 85°C, el papel queda impregnado aproximadamente en un 43%, empegándose ulteriormente con la segunda solución acetónica siguiente, al 60% en seco:

25.

resina poliéster	90 partes en peso
Monómero de ftalato dialílico	10 partes en peso
gel de sílice	10%
agente separador (fosfato alquílico)	0,5%
peróxido de benzoilo	1%.

Se hace pasar el papel por un horno a 85°C y al final queda cargado con un 58% aproximadamente.

30.

El papel tratado se prensa sobre un panel acepillado, presentando el lado empegado en contacto con la



1 SEP. 1970

383302

chapa.

Las condiciones de prensado son las siguientes:

- presión 10 kg/cm<sup>2</sup>
- tiempo 4 minutos
- 5. temperatura 140°C. (extracción en caliente)

La superficie es uniformemente brillante y queda bien fijada al panel de madera, dando en la prueba de abrasión 180 revoluciones y 0,078 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

10. Ejemplo 5

Se impregna en dos fases con dos soluciones de resinas alquílicas un papel decorativo estampado, de un peso de 100 g/m<sup>2</sup>, con un contenido del 14% de cenizas y con una absorción Klemm de 35 mm.

- 15. La primera solución en disolvente acetónico, de un contenido en seco del 50%, tiene la siguiente formulación:

	resina DAPON 35	80 partes en peso
	monómero de ftalato dialílico	20 partes en peso
20.	gel de sílice	5%
	agente separador (fosfato alquílico)	0,5%
	peróxido de benzoilo	1%
	perbenzoato butílico terciario	1%.

- 25. Después de secarse en un horno a 90°C, el papel queda impregnado aproximadamente con un 42%, empegándose ulteriormente con una segunda solución acetónica de resina alílica al 60% en seco:

	resina DAPON 35	85 partes en peso
	monómero de ftalato dialílico	15 partes en peso
30.	gel de sílice	10%

1 SEP



383302

- agente separador (fosfato alquílico) 0,5%
- peróxido de benzoilo 1,5%
- perbenzoato butílico terciario 1%.

5. Luego se seca en un horno a 90°C. La resina cargada en el papel es aproximadamente del 59%.

El papel impregnado se prensa sobre un panel de compensado, con las siguientes condiciones:

- presión 12 kg/cm<sup>2</sup>
- tiempo 5 minutos
- 10. temperatura 155°C (extracción en caliente).

El papel queda bien fijado al panel, la superficie presenta un buen grado de brillo y la resistencia a la abrasión es de 170 revoluciones y de 0,075 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

15. Ejemplo 6

Se impregna en dos fases un papel decorativo estampado, con un peso de 80 g/m<sup>2</sup>, como en el ejemplo 1.

20. En un primer tiempo, se impregna con una solución de resina poliéster en acetona al 50% en seco, que presenta la siguiente formulación:

- resina poliéster como la del ejemplo 1 85 partes en peso
- monómero de ftalato dialílico 15 partes en peso
- agente separador (fosfato alquílico) 0,5%
- gel de sílice 5%
- 25. peróxido de benzoilo 1%.

Se hace pasar el papel por un horno a 85°C y ulteriormente se empega con una segunda solución de resina poliéster en un disolvente acetónico al 60% en seco.

- Resina poliéster 90 partes en peso
- 30. monómero de ftalato dialílico 10 partes en peso



383302

- agente separador (fosfato alquílico) 0,5%
- gel de sílice 20%
- peróxido de benzoilo 1%.

5. Se hace pasar el papel por un segundo horno a 85°C.

La resina cargada después de la primera impregnación es del 42%, mientras que después del segundo tratamiento, es del 59%.

10. El papel tratado se prensa sobre un panel acepillado, con las condiciones del ejemplo 1.

La superficie resulta uniformemente brillante y la resistencia a la abrasión es de 330 revoluciones y de 0,70 g/100 revoluciones de pérdida de peso.

Ejemplo 7

15. Se impregna con una solución de resina políester al 50% (véase ejemplo a), un papel decorativo estampado, de un peso de 80 g/m<sup>2</sup>, como en el ejemplo 1. Después de secarse a 80-85°C, la resina cargada es del 45%.  
 20. Ulteriormente se trata el papel con una solución de resina alílica como en el ejemplo 2. Después de secarse a 85-90°C, la resina total cargada resulta del 60%. La hoja impregnada se prensa seguidamente sobre un panel acepillado, en las siguientes condiciones:

- 25. presión 12 kg/cm<sup>2</sup>
- tiempo 4 minutos
- temperatura 155°C.

Se extrae el panel después de enfriarse y presenta una superficie muy brillante y uniforme.

Ejemplo 8

30. Se impregna un papel como el del ejemplo 1 con

11 SEP. 1970



393302

una solución de resina poliéster aliflica en solución acetónica al 60%.

Composición de la resina:

- resina poliéster como la del ejemplo 1 40% en peso
- 5. resina DAPON 35 45 partes en peso
- monómero de ftalato dialílico 15 partes en peso
- agente separador (fosfato alquílico) 0,5 parte en peso
- gel de sílice 10 partes en peso
- peróxido de benzoilo 1,5 partes en peso.

10. Después de secarse a 85-90°C, el papel queda impregnado con un 58%. Tras prensarse sobre un panel acepillado como en el ejemplo 1, se obtiene una superficie brillante y uniforme.

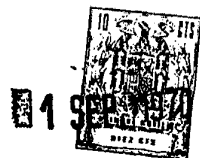
NOTA

- 15. La Patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PAPEL DECORATIVO TRATADO CON COMPOSICIONES DE RESINAS TERMOENDURECIBLES MODIFICADAS", con Prioridad: Solicitud de Patente
- 20. en Italia nº 21.591 A/69, de fecha 3 de Septiembre de 1969, según las características esenciales de las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 1ª.- Procedimiento para obtener papel decorativo tratado con composiciones de resinas termoendurecibles modificadas, utilizables a baja presión para la fabricación de laminados decorativos y para la aplicación a baja presión sobre soportes para obtener laminados y superficies revestidas, resistentes a la abrasión, caracterizado por el hecho de que se tratan papeles decorativos, monocromáticos o estampados, mediante impregnación sencilla,
- 25.
- 30.

*[Handwritten scribbles and marks on the left margin]*



323302

5. doble impregnación o impregnación sencilla y ulterior em-  
pegadura con soluciones orgánicas de resinas del tipo po-  
liéster insaturado y/o alílico, reticulador monómero,  
agente separador y catalizador, que contienen gel de sí-  
lice como agente tixotrópico modificador de la fluidez  
en el prensado en caliente.

10. 2ª.- Procedimiento para obtener papel decorati-  
vo tratado con composiciones de resinas termoendurecibles  
modificadas, según la reivindicación 1ª, caracterizado  
por el hecho de que los valores de fluidez de la resina  
en el prensado en caliente se regulan con gel de sílice  
tixotrópico en relación con los valores de absorción Klemm  
de los papeles (evaluados después de 10 minutos en senti-  
do longitudinal), de manera que a una mayor absorción del  
15. papel corresponda una mayor cantidad de agente tixotrópi-  
co empleada.

20. 3ª.- Procedimiento para obtener papel decorati-  
vo tratado con composiciones de resinas termoendurecibles  
modificadas, según las reivindicaciones anteriores, carac-  
terizado por el hecho de que para la doble impregnación  
o para la impregnación y empegadura, la resina de segunda  
impregnación o de empegadura presenta una fluidez en el  
prensado en caliente, regulada con gel de sílice tixotró-  
pico, inferior respecto a la resina de la primera impreg-  
25. nación, en la que la fluidez se evalúa en las mismas con-  
diciones para las dos resinas.

30. 4ª.- "PROCEDIMIENTO PARA OBTENER PAPEL DECORA-  
TIVO TRATADO CON COMPOSICIONES DE RESINAS TERMOENDURECI-  
BLES MODIFICADAS".

Según queda sustancialmente descrito en la pre-



303300

sente Memoria, que consta de diez y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 1 de Septiembre de 1970

CARTIERE AMBROGIO BINDA S.p.A.

P.P.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "F. Palomares", written over a horizontal line.

