



28 NOV 1975

F.C. 6-10-75

Incl. Cl.:	B29D

421207

PATENTE DE INTRODUCCIÓN

por 10 años

por "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE LÁMINAS A BASE DE ESTERES CELULÓSICOS", a favor de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A., de nacionalidad española, domiciliada en BARCELONA - Murcia, 35.

=====

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Introducción se refiere a un procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres de celulosa, mediante las siguientes fases: (a) vertido sobre una superficie de una masa fundida compuesta

5. como mínimo por un éster de celulosa, productor de una película, procedente de un ácido graso de cadena corta, y un disolvente volátil para el éster de celulosa, (b) dejar evaporar una parte del disolvente de la masa vertida y (c) retirar la lámina, parcialmente seca, de la superficie sobre la que fue vertida, y dejar secar la lámina haciéndola

10. pasar por una zona de secado, en la que como mínimo se perderá por evaporación la mitad del disolvente contenido en la lámina.

Es ya conocida la fabricación (por ejemplo a tra



421207

- vés de la Patente de Invención U.S.A. nº 2.492.977,) que consiste en obtener láminas de la máxima calidad, con una coloración muy débil y un velo muy ligero partiendo de és teres celulósicos de ácidos grasos de cadena corta, por
5. ejemplo acetato de celulosa, propionato de celulosa, buti-
rato de celulosa y butirato de acetato de celulosa, en las
que el contenido de ácido graso presenta 2 a 4 átomos de
carbono y las viscosidades intrínsecas del éster, medidas
en una mezcla de cloruro de metileno y metanol en la rela-
10. ción 90:10 sean como mínimo de 1. Para ello se opera en el
sentido de elegir primeramente (a) una masa fundida o una
masa preparada del o de los ésteres en una solición apropia-
da de disolventes orgánicos con puntos relativamente bajos
de ebullición; (b) luego verter la masa sobre una superfi-
15. cie móvil, por ejemplo una banda transportadora con super-
ficie lisa, por ejemplo de acero inoxidable o sobre un tam-
bor de superficie relativamente grande (o una superficie
especial aplicada sobre dicho tambor; seguidamente (c) se
deja evaporar una parte del disolvente contenido en la ma-
20. sa, y con ello quedará lo suficientemente sólida la lámi-
na de éster de celulosa para conservar su forma y poderla
retirar, estirándola, de la superficie en que estaba depó-
sitada; luego (d) se elimina el o los disolventes que con-
tenga todavía la lámina, haciéndola pasar por una zona de
25. secado.

Los conocidos "procedimientos de moldeo mediante
disolventes" del tipo conocido tienen la desventaja que la
velocidad con que pueden obtenerse láminas de celulosa de
alta calidad es limitada. Las limitaciones de velocidad de
30. este procedimiento se presentan por ejemplo en el momento

- 3 - 421207²⁸



en que las láminas, parcialmente "secas", son retiradas de la superficie de formación, por el hecho de que la velocidad de evaporación de los disolventes en la masa es limitada, máxime teniendo en cuenta que ha de evaporarse una cantidad relativamente grande de disolventes de la masa en cuestión antes de que la masa sea tan sólida que no pueda retirarse de la superficie de formación. Otro problema, que ejerce influencia sobre la duración del proceso de fabricación, se basa en la relativa adhesividad de la masa fundida y la adherencia de esta masa sobre la superficie de formación. Ello conduce al peligro de que si la lámina presecada o semiseca es retirada demasiado pronto de la superficie de formación, pueden quedar adheridas partes de la lámina sobre la superficie. Este problema es designado por los técnicos como "pick-off problem", o sea problema de "recogida". También hay que considerar que la zona de secado o de endurecimiento, debido al hecho de que hay que eliminar una cantidad crecida de disolventes contenidos en la lámina, es bastante prolongada.

Los procedimientos típicos descritos para la obtención de ésteres de celulosa según el sistema de evaporación del disolvente contenido en la masa fundida, requiere por regla general de unos 20 a 25 minutos (contando desde el momento en que se vierte la masa líquida hasta el momento de retirar las láminas de la estufa de secado o de endurecimiento).

Por este motivo no han faltado ensayos para encontrar procedimientos para acortar el sistema mencionado, por ejemplo utilizando temperaturas más elevadas en las estufas de secado o por la utilización de unos disolventes



volátiles muy especiales, o por la aplicación de vacío en la eliminación de disolventes. Pero se ha demostrado, que mediante dichas modificaciones del proceso no se obtienen acortamientos sensibles en la marcha del mismo.

5. Por tanto es una finalidad de la presente Patente de Introducción hallar un procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres de celulosa según el conocido sistema de verter masas disueltas con disolventes pero de una forma que haga posible acelerar la velocidad de producción de la lámina.

- La presente Patente de Introducción se basa en el hecho de que se puede acortar sensiblemente el proceso de obtención de láminas según el procedimiento descrito de masa fundida de ésteres celulósicos, por el hecho de utilizar una masa fundida, que aparte del éster de celulosa, productor de una película, y del disolvente, contenga además un monómero orgánico, que sea polimerizable por radicales libres, y que la masa fundida y vertida se someta a la acción de radiación ionizante bajo polimerización de una parte, como mínimo, de los monómeros.

- Por tanto, es finalidad de esta Patente de Introducción un procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres de celulosas mediante las fases: (a) vertiendo sobre una superficie de una masa disuelta, formada como mínimo por un éster celulósico, productor de película un ácido graso de cadena corta y un disolvente volátil para el éster de celulosa, (b) evaporar una parte del disolvente de la masa vertida y (c) retirar la lámina parcialmente seca y haciéndola secar al pasarla por una zona de secado, en la que como mínimo es eliminada la mitad del disolvente



- contenido en la lámina, estando caracterizado este procedimiento por la base (d) consistente en utilizar un disolvente que contiene como mínimo un porcentaje en peso del 5%, referido al peso del disolvente, de un monómero polimerizable, que se disuelva en este disolvente, siendo este monómero orgánico polimerizable por radicales libres, con un peso molecular de 300 como máximo, y que (e) la lámina, todavía húmeda sea sometida antes de la etapa (c) a la sección o radiación ionizante de un mínimo de 0,3 megarads.
- 5.
10. La superficie sobre la que se deposita la masa puede ser por ejemplo una placa rígida o una chapa o una cinta en movimiento o un tambor.
- En el procedimiento de esta Patente de Introducción se utiliza por tanto una masa disuelta que se diferencia de las masas de los procedimientos tradicionales por el hecho de que contiene adicionalmente como mínimo un monómero polimerizable orgánico, polimerizable por radicales libres, que no sirven únicamente como disolvente o co-disolvente para el éster celulósico, sino que también es polimerizable a través de radicales libres que generan esta polimerización. Mientras la lámina vertida está blanda y puede ser aplicada sobre una superficie móvil, y antes de que se encuentre sobre dicha superficie y antes que la misma haya alcanzado solidez suficiente para que pueda ser arrancada de su soporte, quedará sujeta a la acción de una radiación ionizadora, con lo que se genera una polimerización, a través de la formación de radicales libres, del o de los monómeros contenidos en la masa vertida. La radiación ionizadora, aplicada en este caso, se halla por debajo del valor que podría producir una descomposición de los ésteres de celulosa contenidos en la masa vertida.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



La cantidad u dosis de radiación ionizadora osci
la con preferencia entre los valores de 0,3 a 10 megarads.
Debido a un aspecto muy favorable de la invención, se pue-
den añadir a la masa disuelta unos sensibilizadores, por
5. ejemplo, unas cantidades reducidas de agua, cloroformo, te
tracloruro de carbono y 2,5 -Norbornadieno y alcoholes, por
ejemplo alcohol etílico y alcohol metílico, con los que se
puede reducir la dosis de la radiación. Así, por ejemplo,
ha resultado ser favorable, utilizando sensibilizadores,
10. el empleo de dosis de radiaciones que oscilan entre los 0,5
y los 3 megarads.

En la realización práctica de este procedimien-
to queda polimerizada una parte considerable de los monó-
meros de modo prácticamente inmediato después de la acción
15. de la radiación ionizante, por lo que la masa fundida que
da tan sólida casi inmediatamente después de dar princi-
pio la radiación que puede ser retirada sin dificultad de
la superficie de aplicación, y ello en una fracción del
tiempo que antes se necesitaba aplicando el método conven
20. cional de secado. Otra ventaja importante de este proce-
so consiste en que sólo hace falta aplicar cantidades re-
lativamente pequeñas de disolventes orgánicos, siendo por
tanto menores las cantidades que hay que recuperar duran-
te los procesos de secado y endurecimiento, por lo que se
25. simplifica mucho el proceso de recuperación de disolven-
tes y la purificación de los mismos. Este hecho es de sin
gular importancia puesto que las inversiones actuales pa-
ra la recuperación y purificación de los disolventes eran
muy altas con los procedimientos empleados hasta la fecha.
30. Los monómeros polimerizables apropiados para



realizar prácticamente este procedimiento tienen las siguientes características:

- a) como mínimo una unión doble sin saturar
- b) un peso molecular de un máximo de 300 y
5. c) unos monómeros tales, que en la masa líquida presenten una solubilidad suficiente. Y además
- d) proporcionen láminas transparentes.

- La capacidad de suministrar láminas transparentes se puede determinar mediante un test de compatibilidad. Para realizar este test se mezclan entre sí 25 partes en peso de monómero así como 375 partes en peso de una mezcla de cloruro de metileno y metanol en la relación 90:10 con 100 partes en peso de acetato de celulosa con un
15. 40% aproximado de grupos de acetilo y una viscosidad intrínseca de aproximadamente 2,4, medidos en una mezcla de cloruro de metileno y metanol en la proporción de 90:10. La mezcla será entonces vertida para formar una lámina de
 20. 0,254 mm de grueso, que será expuesta a una radiación electrónica rica en energía (una dosis de 1,5 megarads, debiendo calentar la película durante 3 minutos a 60°C con el fin de eliminar la mayor parte de los disolventes que todavía contiene la masa.

- Los monómeros polimerizables típicos apropiados para la realización práctica de esta Patente y que cumplan las condiciones (a) hasta (d), son los monómeros sustituidos con vinilo o alilo, especialmente los derivados, por ejemplo los ésteres de los ácidos carbónicos con la unión doble en la parte del ácido o del éster. Ejemplos de los
30. derivados del ácido carbónico con la unión doble en la



- parte ácida son, por ejemplo: ésteres del ácido acrílico y del ácido metacrílico con restos de cadenas de alquilos por ejemplo metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo, butileno-di-metacrilato, etilenglicoldimetacrilato y similares así como otros monómeros sin saturar, por ejemplo ácido acrílico, acrilamida y diacetonaacrilamida. Ejemplos de derivados del ácido carbónico con unión doble en la parte del éster son: dialil-ftalatos, acetato vinílico y butirato vinílico.
5. to, etilenglicoldimetacrilato y similares así como otros monómeros sin saturar, por ejemplo ácido acrílico, acrilamida y diacetonaacrilamida. Ejemplos de derivados del ácido carbónico con unión doble en la parte del éster son: dialil-ftalatos, acetato vinílico y butirato vinílico.
10. Ejemplos de monómeros con restos sustituidos de vinilos son, por ejemplo estírol, metilmetacrilato, butilendimetacrilatos y etileno-glicol-dimetilacrilato.

- Resulta sorprendente que los productos polimerizados que se producen en la realización del procedimiento
15. de la invención se compongan probablemente de co-polímeros (y no de una simple mezcla de éster celulósico y monómeros polimerizados, como sería de esperar), por lo que lo más probable es que monómeros polimerizados queden introducidos en los ésteres celulósicos. Ello contribuye a que los
20. productos que se obtienen con el procedimiento de esta Patente presenta unas propiedades inesperadas.

- Así por ejemplo, al utilizar estírol como monómero no se obtiene polistírol en la lámina que se obtenga con este procedimiento (compárese el ejemplo 1), y tampoco después de una extracción prolongada en toluol hirviente. A ello hay que decir que el producto obtenido, una vez eliminado el disolvente (compárese el ejemplo 1) es una lámina de una transparencia extraordinaria, presentando únicamente un velo de menos del 2%. En cambio, cuando se
25. prepara una masa convencional con 14% de acetato de celu-
- 30.



losa y 2,1% de polistírol (ensayo realizado para simular el ejemplo 1), se obtiene una lámina con mucho velo, que es del 100% una vez eliminado el disolvente.

El procedimiento de esta Patente hace posible

5. por lo tanto la obtención de láminas de una calidad tal, que puede ser utilizada para fines fotográficos. Sorprende ha sido también, que en contra de lo que se esperaba, la radiación ionizadora no ataca al éster de celulosa, al contrario de la descomposición de láminas de éster
10. de celulosa de 0,10 mm de grueso, que fueron preparadas con el procedimiento convencional y sometidas a una radiación de 2,5 megarads. En este último caso se pudo observar una descomposición de hasta un 30%. Las propiedades físicas de las láminas obtenidas con el procedimiento de
15. esta Patente no han resultado tan solo ser satisfactorias sino incluso parcialmente han mejorado, según cual fueron el o los monómeros empleados, la concentración de o de los monómeros y la dosis de radiación la realización del procedimiento de la invención debe o deben estar presente
20. él o los monómeros en el disolvente o en la fracción de disolventes de la masa, es decir, la parte de la masa que puede ser evaporada en una estufa de aire circulante a una temperatura de 105°C a presión atmosférica, con una concentración mínima de 5% en peso, pero preferentemente
25. en una concentración de 15 a 80% en peso, referido al peso de la fracción del disolvente. Es decir, que un mínimo de 5% en peso, preferentemente 15 a 80% en peso del disolvente o de la fracción de disolvente de la solución del o de los ésteres de celulosa, estarán compuestos por uno o
30. varios de los monómeros polimerizables. Lo más apropiado



será aplicar los monómeros en tales concentraciones, que correspondan como mínimo a un 10% en peso del éster, o de los ésteres celulósicos contenidos en la masa. Lo mejor no es aplicar los monómeros en concentraciones superiores a dos veces la cantidad de los componentes celulósicos contenidos en la masa.

Como especialmente apropiado ha resultado ser que la relación de todos los monómeros polimerizables se hallan en relación 1 : 1 en peso con respecto a la masa de éster de celulosa existente en la masa de moldeo.

La fracción de disolvente puede consistir por lo demás en los disolventes corrientes, volátiles, orgánicos, no polimerizables y mezclas de los mismos, que se usaban tradicionalmente para la fabricación de láminas de ésteres de celulosa según el principio clásico de masa vertida sobre superficies. Los disolventes típicos, que pueden utilizarse para preparar la masa son por ejemplo: metanol, etano, isopropano, propanol-n, butanol, cloruro de metilenol, ciclohexanol, dicloroetileno y cloroformo. En este caso pueden emplearse mezclas de los mismos en la forma conocida, puesto que como es sabido, las mezclas de disolventes dan lugar a unos productos muy transparentes.

La fracción disuelta de las masas (es decir, los componentes no volátiles a 105°) se componen sustancialmente de uno o varios ésteres celulósicos típicos, formadores de película, por lo que la fracción contiene en caso dado todavía cantidades relativamente pequeñas (hasta un 25% aproximadamente en peso) de agentes plás-



tificantes corrientes necesarios para el o los ésteres de celulosa, referido al peso del éster y del agente plastificante, así como también componentes de color por ejemplo colorantes, agentes antioxidantes y estabilizadores en

5. las concentraciones habituales corrientes. Los agentes plastificantes típicos para la realización del ensayo práctico de la invención son por ejemplo el trifenilfosfato, metoxistilftalato, dialilftalato (un agente plastificante polimerizable) y similares.

10. La fracción disuelta corresponde como mínimo aproximadamente a un 10% de la masa, pero preferentemente aproximadamente 15 a 35% de la masa.

Siguiendo el procedimiento de esta Patente, pueden obtenerse láminas transparentes que pueden estar
15. compuestas como mínimo de un 50% aproximadamente en peso de uno o varios ésteres de celulosa del tipo descrito, y de un mínimo de 10% en peso de uno o más de los polímeros orgánicos polimerizables descritos. El monómero orgánico polimerizable puede estar compuesto por ejemplo
20. de polistírol, poli(metilmetacrilato) y / o poli(acetato vinílico).

La radiación ionizadora utilizada para realizar el procedimiento de esta Patente, puede estar compuesta de electrones ricos en energía (compárese por ejemplo
25. el texto "Industrial Radiation Cured Coatings Speed Product Finishing", publicado en Materials Engineering, octubre 70, página 56 a 59, así como de partículas beta, gama, rayos X y iones positivos, por ejemplo partículas alfa y radiación ionizadora de materiales radioactivos en descompo
30. sición, por ejemplo cobalto radiactivo. La forma y manera



en la cual la radiación ionizadora actúa sobre las capas vertidas, no es crítica en la realización del proceso. La única que es interesante es que la radiación tenga la intensidad necesaria para poder atravesar la capa extendida.

5. Ha resultado ser apropiado cuando como mínimo la mitad de la radiación ionizadora es lo suficientemente fuerte como para atravesar la totalidad de la capa vertida.

- De lo dicho se desprende que la fuente de radiación aplicada en el caso individual para la polimerización
10. no es crítica para una parte importante de los monómeros, siempre que la dosis que llega a la capa vertida tenga un valor mínimo de 0,3 megarads. La radiación ionizadora tiene que estar dirigida a la capa vertida, mientras esta se encuentra todavía sobre la superficie en movimiento o sobre la cinta móvil. Así por ejemplo se puede operar de forma que, en caso de que la masa vertida sea echada sobre una cinta de acero inoxidable que tiene un lento movimiento de rotación un haz electrónico, rico en energía, es aplicado inmediatamente o poco después del vertido, con lo que inmediatamente después del vertido se obtiene un fuerte aumento de la resistencia integral de la capa vertida, con lo que la lámina formada ya tiene la consistencia suficiente para ser retirada de la cinta de acero, y ello en un tiempo mucho más corto que el utilizado en los métodos corrientes hasta la fecha. En consecuencia será preferible (pero ello no es indispensable) que la radiación ionizadora proyectada sobre la capa todavía húmeda en un plazo de 3 minutos de verse la capa sobre la superficie de formación.

30. Los ejemplos siguientes darán una idea más clara

28 NOV. 1973



421207

de como se lleva a cabo el proceso de esta Patente. Todos los datos se refieren a valores en peso, a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo I

5. 10 partes en peso de acetato de celulosa con 43, 5% de grupos acetilo y una viscosidad intrínseca de 2,40, medida a 25°C en una mezcla de cloruro de metileno y metanol en la relación 90:10 se disolvieron en 50 partes de peso de una mezcla de cloruro de metileno y metanol en la proporción 90:10. La solución de éster de celulosa fué mezclada después con 20 partes en peso de una solución de las mismas partes en peso de estirolo y una mezcla de disolventes formada por 90 partes de cloruro de metileno y 10 partes de metanol. La cantidad de masa para verter con
10. tenía la misma cantidad de acetato de celulosa y de estirolo.

- La masa así preparada fué vertida a temperatura ambiente sobre una placa de vidrio, con un grosor de 0,18 mm. A continuación dicho grosor fue expuesto a una dosis
20. de radiación de 2 megarads, a saber, bajo utilización de un acelerador electrónico de alto rendimiento de 300 kV con 25 miliamperios. Casi inmediatamente después (unos 10 segundos después de haber sido vertida la masa sobre el cristal), fué retirada la masa del cristal en forma de
25. una lámina sólida. Seguidamente se dejó secar la lámina durante 30 segundos y endurecida, con lo que quedó eliminada la mayor parte de los disolventes orgánicos que todavía se encontraban en la lámina. El secado y endurecimiento se realizó en una estufa con aire removido, a 60°C. De
30. esta forma pudo obtenerse una lámina transparente que a



consecuencia de su calidad, se prestaba muy bien para ser utilizada como soporte de emulsión fotográfica.

Con fines comparativos se volvió a repetir el ensayo sin la radiación. Se mostró que la lámina no podía ser desprendida del cristal antes de 150 segundos a la temperatura ambiente.

En la tabla siguiente se han recogido los valores de las propiedades físicas de las láminas secas y endurecidas, obtenidas en la forma descrita:

10.	<u>Propiedades</u>	<u>material radiado</u>	<u>sin radiar</u>
	resistencia a la tracción en Kg/cm ² (según normas ASTM-D 882)	1083	1181
	% alargamiento	9,4	11,1
	módulo Kg/cm ² (ASTM-D 882)	49200	35200
15.	resistencia al desgarro (g) (ASTM-D 1922)	11	8

Por análisis de infrarrojos se pudo comprobar la existencia de una cantidad importante de poliestireno en la lámina radiada, mientras que en la no radiada no se halló poliestireno. Las propiedades de la lámina radiada son tales, que se ha de considerar apta como soporte para la fabricación de películas fotográficas.

Ejemplo 2

El procedimiento descrito en el ejemplo 1 se repitió. Pero en este caso se utilizó metilmetacrilato en lugar de estireno. La lámina obtenida con el procedimiento 1 poseía las propiedades siguientes:

25.	resistencia a la tracción kg/cm ² (según ASTM-D 882)	1026
30.	alargamiento en %	7,5



módulo kg/cm ² (según ASTM-D 882)	41300
resistencia al desgarro (según ASTM-D 1922)	11

Ejemplo 3

5. El procedimiento del ejemplo 1 se repitió utilizando acetato de vinilo como monómero. Los valores obtenidos fueron:

resistencia tracción kg/cm ² (según ASTM-D 882)	752
alargamiento en %	3,8
10. módulo kg/cm ² (según ASTM-D 882)	37100
resistencia al desgarro (g) (según ASTM-D 1922)	13

Ejemplo 4

Se repitió de nuevo el procedimiento utilizando 15. 1,3 butileno dimeticrilato en lugar de stírol. Las propiedades de las láminas obtenidas fueron:

resistencia a la tracción kg/cm ² (según ASTM-D 882)	541
alargamiento en %	1,5
20. módulo kg/cm ² (según ASTM-D 882)	38500
resistencia al desgarro (g) (según ASTM-D 1922)	irregular

Utilizando mezclas de monómeros polimerizables se obtuvieron láminas con propiedades igualmente excelentes.

25. Todas las láminas obtenidas eran transparentes e incoloras. Sin embargo, durante el proceso de pueden incorporarse a la masa fundida componentes tintóreos, especialmente colorantes y pigmentos. Por lo demás se ha observado que todas las masas, inmediatamente después de

30. servado que todas las masas, inmediatamente después de



ser vertidas, es decir, antes de su radiación, eran claras y transparentes.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable

5. a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Introducción.

1.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, del tipo que consiste en las siguientes fases operativas: (a) vertido sobre una superficie de una masa líquida, compuesta como mínimo por un éster celulósico, productor de película, de un ácido graso de cadena corta y de un disolvente para el éster de celulosa, (b) evaporación de una parte del disolvente utilizado y (c) retirar la lámina, parcialmente seca, de la superficie de preparación y secado de la lámina haciéndola pasar por una zona de secado, en la que es eliminada como mínimo la mitad del disolvente que todavía contiene la lámina, caracterizado por el hecho de utilizar un disolvente que contiene como mínimo un 5% en peso de un monómero orgánico, soluble en el mismo disolvente, polimerizable por radicales libres, con un peso molecular de 300 como máximo, y además porque la lámina todavía húmeda es expuesta, antes de la etapa de secado a un radiación ionizadora de un mínimo de 0,3 megarads.

2.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, según la reivindicación 1, caracterizado por utilizar como éster celulósico de un ácido graso de cadena corta, acetato de celulosa,

Rg



butirato de acetato de celulosa, acetato-propionato de celulosa o butirato de celulosa con una viscosidad intrínseca de 1 como mínimo, determinada a 25°C, disuelto en una mezcla de cloruro de metileno y alcohol metílico

5. en la proporción de peso de 90:10.

3.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, según la reivindicación 1, caracterizado porque la masa vertida sobre un soporte es sometida a la acción de una radiación ionizante de 0,5 a 3 megarads, con una intensidad tal de radiación, que permita penetrar la capa todavía húmeda.

10.

4.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado por el hecho de que la radiación ionizadora se compone de electrones ricos en energía.

15.

5.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho que la proporción del o de los monómeros en la fracción de disolvente sea de 20 a 80% en peso.

20.

6.- Procedimiento para la fabricación de láminas a base de ésteres celulósicos, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por el hecho que el monómero se compone de estírol, metiemetacrilato, acetato de vinilo y/o 1,3-butilenodimetacrilato.

25.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurran en la esencialidad de la Patente de Introducción, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto

30. es:

28 NOV. 1973



- 18 -

421207

7.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE LAMINAS A BASE DE ÉSTERES CELULÓSICOS".

Consta la presente memoria de dieciocho hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

5.

Barcelona, 28 NOV. 1973
P.A. de PLÁSTICOS CELULÓSICOS, S.A.

ALFONSO DURÁN

p. p.

Fdo.: Luis Durán Benajam

JR/gu.