

424646



F. C. 23-XII-75

PATENTE DE INVENCION

Ref. ICI CASE LC.25990-SPAIN.

424646

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL LAMI
NAR FLEXIBLE.

Int. Cl. D 06 N

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad
inglesa, residente en Imperial Chemical House, Mill
bank, Londres S.W.1., Inglaterra.

=====

Esta invención se refiere a un procedimiento
para la producción de un material laminar revestido fle
xible.

Según la presente invención, proporcionamos
5 un material laminar flexible que lleva un revestimiento



flexible de un material orgánico que se cura al ser expuesto a luz actínica para producir un revestimiento menos flexible, y preferentemente inflexible, sobre la lámina.

5 Antes de que se cure el revestimiento, el material laminar revestido conviene que sea suficientemente flexible como para permitir que sea enrollado, de forma similar a los papeles pintados para paredes, a efectos de almacenamiento, sin producir daños en el revestimiento curable. En cualquier caso, el material laminar recubierto deberá ser capaz de ser plegado ó deformado para adaptarse a una superficie de soporte curva ó de cualquier otra forma, por ejemplo, una pared, en la que pueda colocarse el material de lámina por medio de un adhesivo adecuado. Por otra parte, el material laminar -
10 puede cortarse utilizando un instrumento apropiado, por ejemplo, unas tijeras ó un cuchillo, siguiendo una línea de corte nítido.

Esencialmente, dado que el revestimiento del material laminar se hace menos flexible con la exposición a la luz actínica, es preciso almacenar la hoja flexible en la oscuridad. Aunque el simple enrollamiento del material laminar revestido con el revestimiento en su parte interior, esconde
20 rá la mayor parte del revestimiento de la luz actínica, no obstante, es habitual almacenar el material laminar, ya sea enrollado ó de cualquier otra forma, en un recipiente oscuro, por ejemplo, una bolsa opaca u otro recipiente similar.

25 Por material orgánico curable entendemos un material orgánico flexible que sea capaz de reaccionar para producir un material menos flexible.

30 Por luz actínica entendemos una luz que puede provocar una reacción y puede ser luz ultravioleta ó luz visi-

424646



- 3 -

ble. Por luz ultravioleta entendemos una luz que tiene una longitud de onda en la gama de 2.500 Å a 4.000 Å y por luz visible entendemos la luz que tiene una longitud de onda en la gama de 4.000 a 8.000 Å.

5 En la invención puede utilizarse cualquier material laminar flexible. Los materiales típicos son textiles tejidos ó no tejidos, materiales de fieltro, láminas de plástico ó papeles. El material laminar puede utilizar una lámina de papel que sólo contiene fibras celulósicas, pero, si se desea, la lámina de papel puede contener una mezcla de fibras celulósicas con fibras artificiales, por ejemplo, nylon, rayón ó fibras acrílicas. También puede contener cargas, pigmentos, resinas y demás aditivos que se utilizan comúnmente en la fabricación del papel. La lámina de papel debe ser suficientemente fuerte como para proporcionar al material laminar revestido una adecuada resistencia al desgarre y estabilidad dimensional y puede utilizarse una lámina de papel que tenga un espesor de hasta 0,065 cm., por ejemplo, de 0,015 a 0,065 cm., y preferentemente de 0,015 a 0,03 cm. El mismo papel puede producirse con pulpa química de madera ó, por razones económicas, puede convenir producir el papel con pulpa mecánica de madera ó una mezcla de pulpa química y pulpa mecánica conteniendo, por ejemplo, hasta un 85 % de pulpa mecánica de madera. Si se desea, se puede proporcionar al papel un revestimiento triturado pigmentado.

10

15

20

25

Si se desea, puede laminarse aluminio ó cualquier otra lámina conductora del calor, en el material laminar flexible, antes de que se aplique al mismo el revestimiento, con el fin de mejorar la disipación térmica en el material laminar revestido si se exigiera que el revestimiento resistiera

30



el calor, como puede ser el caso si se colocan utensilios de cocinar sobre el material laminar revestido.

5 Como material de revestimiento puede utilizarse - cualquier material orgánico que pueda convertirse de estado flexible, gomoso, en estado duro, menos flexible, por la ex-
10 posición a la luz actínica. Convenientemente, y sobre todo - cuando el material laminar se utiliza como laminado decorati-
vo, el material orgánico curado debe también poseer las pro-
piedades habituales asociadas a los revestimientos de super-
ficie tales como durabilidad, dureza y resistencia al desgase abrasivo, los ataques biológicos y químicos, la suciedad, el calor y la humedad.

15 Con el fin de alcanzar las citadas propiedades, es necesario proporcionar un revestimiento contínuo que tenga - un espesor de mas de 0,0025 cm.

20 En la primera realización de la invención, el material orgánico comprende una mezcla de los precursores de una resina polimérica curada que comprende al menos un polímero etilénicamente insaturado y al menos un monómero etilénica-
mente insaturado copolimerizable con el mismo en presencia -
de al menos un catalizador fotosensible capaz de iniciar la copolimerización por radicales libres del polímero etilénica-
mente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado ó -
radiación de la mezcla.

25 En esta realización, se proporciona al material la-
minar flexible un revestimiento de la mezcla utilizando, por ejemplo, una cuchilla fija ó un revestidor de rodillo inver-
so, y el revestimiento se expone a la luz actínica durante -
un período suficiente de tiempo como para convertir la mez-
30 cla de estado líquido en estado parcialmente curado. En esta

424646



- 5 -

5 fase, el revestimiento se encuentra en estado polimérico li-
geramente degradado, incorporando un material polimérico de
bajo peso molecular, y posiblemente monómero libre. El reves-
timiento es gomoso y suficientemente flexible como para per-
mitir que el material laminar recubierto se enrolle, se plie-
gue ó se deforme de cualquier otro modo sin causar daños al
revestimiento. Cuando se desee y después de excluir la luz -
actínica del revestimiento, el revestimiento puede exponerse
de nuevo a una fuente de luz actínica durante un período su-
10 ficiente de tiempo como para alcanzar el curado completo del
revestimiento, y entonces se hace inflexible, de manera que
la lámina recubierta no pueda enrollarse sin causar daños en
el revestimiento.

15 Los sistemas curables de este tipo pueden tener -
dos desventajas. Una desventaja es que el monómero puede eva-
porarse del revestimiento. Otra desventaja mas grave, es que
el oxígeno atmosférico interfiere el mecanismo de curado por
radicales libres.

20 En la práctica, hemos comprobado que ambas desven-
tajas pueden superarse, si es necesario, laminando una lámi-
na fina transparente, como por ejemplo, una película de poli-
etileno, a la superficie del revestimiento. La lámina impide
la pérdida del monómero del revestimiento, y la entrada del
oxígeno atmosférico, pero permite que la radiación actínica
25 pase a través de ella. La lámina se deslaminada del revesti-
miento, sin producir daños al mismo, una vez que este último
ha quedado totalmente curado.

30 Por otra parte, puede incorporarse a la mezcla uti-
lizada un aditivo "formador de piel". Los aditivos "formado-
res de piel" son materiales que flotarán en la superficie de



la mezcla al comienzo de la polimerización y formarán una película en la misma para impedir las pérdidas de monómero y el efecto inhibidor del oxígeno atmosférico. Entre tales aditivos se encuentran la cera de parafina y las sustancias similares a la cera, muchas de las cuales son ya conocidas en la técnica. Una vez curado totalmente el revestimiento, puede retirarse la cera del mismo por calentamiento.

El componente poliéster etilénicamente insaturado de los precursores de la resina de poliéster curada pueden derivarse, por ejemplo, por esterificación de uno ó mas ácidos ó anhídridos di- ó policarboxílicos insaturados, ó incluso uno ó mas ácidos ó anhídridos di- ó policarboxílicos saturados, con uno ó mas dioles ó polioles saturados ó insaturados.

El poliéster puede formarse a partir de ácidos clorados ó bromados con el fin de proporcionar propiedades ignífugas al revestimiento.

Ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados apropiados y que son copolimerizables con el componente poliéster etilénicamente insaturado son los monómeros de vinilo que incluyen, por ejemplo, los ésteres de vinilo, los ésteres acrílicos, los compuestos aromáticos de vinilo y los nitrilos de vinilo.

Entre los ésteres de vinilo adecuados se incluyen, por ejemplo, el acetato de vinilo y entre los ésteres acrílicos apropiados se incluyen los que tienen la fórmula $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{COOR}$, en la que R es un grupo alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo ó cicloalquilo y R' es hidrógeno ó un grupo alquilo. Por ejemplo, R puede ser un grupo alquilo que tenga de 1 a 20, preferentemente de 1 a 10 átomos de carbono.

424646



- 7 -

Son también adecuados los monómeros polifuncionales de etileno, es decir, monómeros que contienen dos ó mas grupos etilénicamente insaturados.

5 La proporción entre el monómero ó monómeros de vinilo y el poliéster etilénicamente insaturado, en los precursores de la resina de poliéster curada, se encuentra preferentemente en la gama de un 80 a un 40 % en peso de al menos un poliéster etilénicamente insaturado hasta un 20 - 60 % en peso de al menos un monómero insaturado. Mas preferentemente,
10 dichos precursores comprenden de un 70 a un 50 % en peso de al menos un poliéster etilénicamente saturado y de un 30 a - un 50 % en peso de al menos un monómero etilénicamente insaturado.

15 Entre los ejemplos de catalizadores fotosensibles que pueden utilizarse para iniciar la copolimerización del - polímero etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insaturado se incluyen: una dicetona y un agente reductor: alcoholes (bencil y dimetilamino-etil-metacrilato), alcoholes α -carbonílicos (benzoína); éteres de acriloina (metiléter de benzoína); aciloinas α -hidrocarbo-sustituídas; -
20 quinonas polinucleares; disulfuros de alquilo; disulfuros de aralquilo; disulfuros de arilo; disulfuros de aroílo; disulfuros de acilo; disulfuros de cicloalquilo; mercaptanos; tioles; ditiocarbonatos; tiocetonas; ésteres de O-alquil-xante
25 no; derivados tiurámicos; peróxidos; hidroperóxidos; azonitrilos; compuestos halogenados, tales como α -halocetonas, ácidos cloro-, bromo- y iodo-acéticos y cloruros de sulfonilo; colorantes/agente reductor; ó una combinación de cualquiera de los anteriores tales como un derivado de benzoína y un pe
30 róxido. El PS8A es un catalizador fotosensible de Wako, Ja-



pón.

Como agente reductor puede utilizarse cualquier amina terciaria alifática ó aromática, pero para algunas aplicaciones, se prefieren compuestos poliméricos amino tales como poli(metacrilato de dimetil-amino-etilo) ó compuestos poliméricos conteniendo una serie de grupos amino terciarios.

En la segunda realización de la invención, el material orgánico es una mezcla de un polímero termoplástico y uno ó mas materiales etilénicamente insaturados que son capaces de ser polimerizados por la polimerización por adición de radicales libres en presencia de un catalizador fotosensible al exponer la mezcla a la luz actínica. El polímero termoplástico de los materiales insaturados se combinan íntimamente en una mezcla líquida, de forma que el material insaturado plastifica el polímero de manera similar a las composiciones poliméricas plastificadas conocidas. La mezcla se aplica como revestimiento sobre el material laminar flexible, alcanzándose el estado gelificado ó flexible por un proceso físico y no por una reacción química. Al exponerse la mezcla a la luz actínica, se polimeriza el monómero in situ de forma que el revestimiento se convierte en una mezcla de dos polímeros sin que haya presente ningún material plastificante de bajo peso molecular y por consiguiente se hace inflexible.

En la mezcla puede utilizarse cualquier polímero termoplástico, a condición de que sea compatible con el monómero y capaz de ser plastificado por el mismo.

Entre los ejemplos de polímeros termoplásticos apropiados se encuentran los habituales homopolímeros y copolímeros de vinilo conocidos en la técnica que incluyen el cloruro de polivinilo, el cloruro de polivinilideno y los co

424646

- 9 -



polímeros de cloruro de vinilo y acetato de vinilo.

Anteriormente se han descrito ya ejemplos de catalizadores fotosensibles adecuados, en relación con la realización antes descrita de la invención.

5 Ejemplos de materiales insaturados etilénicamente apropiados son los monómeros etilénicamente insaturados que se mencionaron en la primera realización de la invención.

Preferentemente, cuando es preciso calentar la mezcla para convertirla en estado gelificado, utilizamos un material sustancialmente no volátil. Entre los monómeros sustancialmente no volátiles que pueden utilizarse se incluyen todos los (met)acrilatos de alcoholes alifáticos con 6 ó mas átomos de carbono, di-(met)acrilatos de polioles tales como etilenglicol y polietilenglicol, neopentilglicolbutanodiol, di- ó tri-(met)acrilatos de trimetilolpropano y ftalato de -
10 dialilo.
15

Además, ó alternativamente, la mezcla puede contener otros compuestos etilénicamente insaturados, a condición de que sean capaces de plastificar el polímero termoplástico de la forma anteriormente descrita. Por ejemplo, pueden utilizarse compuestos tomados de la clase de materiales descritos como poliésteres insaturados. Anteriormente se han descrito ya ejemplos de estos materiales en relación con la realización anteriormente descrita de la invención. Otros compuestos oligoméricos etilénicamente insaturados que pueden -
20 incorporarse son los condensados de formaldehído de compuestos amino y amido incluyendo los condensados de úrea, melamina, melamina sustituida, guanamina, etilenúrea y tiourea que han sido ulteriormente condensados con compuestos hidroxí -
25 etilénicamente insaturados tales como el (met)acrilato de hi
30



droxietilo y el (met)acrilato de hidroxipropilo; resinas acrílicas conteniendo metilol (met)acrilamida que ha sido anteriormente condensada con (met)acrilato de hidroxietilo ó (met)acrilato de hidroxipropilo; productos de condensación ó isocianatos di- ó polifuncionales, ó aductos del isocianato y (met)acrilato de hidroxietilo ó (met)acrilato de hidroxipropilo; y resinas acrílicas conteniendo (met)acrilato de glicidilo que han sido reaccionadas con un ácido etilénicamente insaturado como por ejemplo el ácido (met)acrílico y por el contrario resinas acrílicas conteniendo grupos ácidos que hayan sido reaccionados con (met)acrilato de glicidilo.

Cuando el polímero seleccionado es soluble, la mezcla puede formarse como una solución en un disolvente apropiado. Aunque generalmente será muy viscosa, la solución puede aplicarse como revestimiento al material laminar flexible utilizando las técnicas habituales de revestimiento. Después de aplicado el revestimiento, se deja que se evapore el disolvente, si se quiere con un calentamiento suave, de manera que el revestimiento se gelifique. Aunque hay muy poca dificultad ó ninguna pérdida de monómero si se utiliza un monómero no volátil, la composición puede sufrir de pérdida de eficiencia de curado debido a la inhibición del aire, y por esta razón, puede ser preferible que, una vez librado el disolvente, se cubra el revestimiento con una lámina transparente para almacenamiento (en la oscuridad) y se cure posteriormente del revestimiento.

Como alternativa, la mezcla polímero/material insaturado puede formarse como una pasta ó lodo ó como una emulsión acuosa y aplicarse como tal en el material laminar. El

424646



- 11 -

5

revestimiento puede gelificarse por sí sólo ó bien con la aplicación de calor. Como se ha dicho anteriormente, puede ser necesario evitar los efectos de la inhibición del aire cubriendo el revestimiento con una lámina apropiada que pueda resistir las temperaturas necesarias para alcanzar la gelificación.

10

En el uso de una mezcla material insaturado/polímero, podemos utilizar un polímero que tenga un tamaño pequeño de partícula, preferentemente menos de una micra, que sea hinchado rápidamente por el monómero. La mezcla polímero/monómero se agita para formar una pasta que fluye con suficiente libertad como para que pueda aplicarse como revestimiento en el material laminar. El revestimiento se gelifica, bien dejándolo estar (en la oscuridad) a la temperatura ambiente durante una ó dos horas, ó con aplicación de calor (en la oscuridad). Como anteriormente, con el fin de impedir la inhibición del aire, puede ser preferible cubrir el revestimiento con una lámina transparente.

15

20

En un procedimiento alternativo y preferido que utiliza una mezcla polímero/monómero, utilizamos una calidad de polímero de "pasta", generalmente cloruro de polivinilo, que es una calidad de polímero de tamaño de partícula muy fino, que tiene una estructura tal que las partículas no son hinchadas apreciablemente por los materiales plastificantes a la temperatura del ambiente, pero sólo los empararán, de forma que la mezcla de polímero/material insaturado se gelifica cuando se calienta a temperatura elevada.

25

30

En el procedimiento, la mezcla se aplica como revestimiento en el material laminar y a continuación se calienta hasta que el revestimiento se gelifica. Con el fin de



evitar la polimerización térmica del material insaturado, -
tiene que evitarse un calentamiento excesivo. También aquí -
se cubre el revestimiento aplicado con una lámina transparen
te para protegerlo antes de que se cure finalmente.

5 En la tercera realización de la invención, el mate
rial orgánico comprende una mezcla de ácido-resina curable y
un compuesto apropiado que producirá un ácido capaz de curar
por catalización la mezcla de resina al ser expuesta a la -
luz actínica.

10 Entre los materiales orgánicos que son curables -
por ácido están los condensados de formaldehído y compuestos
amino y amido. Por ejemplo, los condensados de formaldehído
y úrea, melamina, melaminas sustituidas, guanamina, etilémí-
rea y tiourea y las versiones alquiladas de estos condensa-
15 dos. También curables por ácido son los copolímeros acríli-
cos que contienen acrilamida y metilacrilamida, que han sido
condensados con formaldehído que puede haber sido adicional-
mente alquilado. Estas resinas pueden utilizarse por sí mis-
mas ó bien en mezcla con resinas compatibles tales como resi
20 nas alquídicas modificadas con aceite secante ó no secante -
con longitud media ó corta de aceite.

 Entre los compuestos apropiados para uso con tales
resinas ó mezclas de resinas están los compuestos halo-aromá
25 ticos que, cuando se irradian con radiación actínica (luz ul
travioleta ó visible) generalmente en presencia de compues-
tos de abstracción de protones, liberan ácido (por ejemplo,
ácido clorhídrico). Compuestos apropiados se describen en la
patente alemana nº 2.105.179; la patente de los Estados Uni-
dos nº 3.686.084; la patente británica 1.304.725; la patente
30 británica nº 1.265.604. Otros compuestos apropiados son el -

424646



- 13 -

cloruro de desilo(bencil-1-cloro-fenilcetona; el 9,10-bis-clo-
rometil-antraceno y otros muchos compuestos aromáticos halo-
sustituídos.

5 En esta realización, una solución de la mezcla de
resina curable en ácido conteniendo el compuesto que genera-
rá ácido a su exposición a la luz actínica se aplica como re-
vestimiento sobre un material laminar flexible. Al disolven-
te se le deja evaporarse con aplicación de calor suave, si -
es necesario, dejando una capa polimérica gomosa, sobre el -
10 material laminar. Al ser expuesto a una fuente adecuada de -
luz actínica, el revestimiento se convertirá en una capa du-
ra, resistente e inflexible. Una ventaja de este procedimien-
to es que el oxígeno atmosférico no afecta al curado y, por
consiguiente, no se necesita una lámina para cubrir.

15 Aunque el material laminar recubierto de la inven-
ción es útil como material de embalaje, en general es mas in-
teresante como material laminar para pegar, con un adhesivo
adecuado, a una pared, suelo, techo, mesa, estantería, super-
ficie de cocina u otras superficies de trabajo dentro del ho-
20 gar, fábrica, oficina ó lugares de recreo. Por otra parte, -
el material laminar puede emplearse útilmente como material
de superficie en la construcción de automóviles ó aparatos -
electrodomésticos ó bien como material para la encuaderna-
ción de libros.

25 Es conveniente que se mejore el aspecto del mate-
rial laminar recubierto con una decoración apropiada. El ma-
terial laminar puede decorarse simplemente proporcionando un
revestimiento pigmentado ó, mas convenientemente, proporcio-
nando al material laminar recubierto con un dibujo impreso,
30 estampado, ó con ambos procedimientos a la vez. Si se desea



proporcionar al material laminar recubierto una impresión de
corativa, de uno sólo ó varios colores, el material de base
de la lámina ó el revestimiento pueden llevar la impresión.
Evidentemente, se comprenderá que si se imprime el material
5 laminar de base, el revestimiento del material orgánico ten-
drá que ser transparente. Por otra parte, el revestimiento -
puede contener cualquiera de los aditivos habituales, inclu-
yendo pigmentos, antioxidantes, antiozonantes, cargas y esta-
bilizadores ultravioletas. Hay que observar, desde luego, -
10 que un pigmento, carga ó cualquier otro aditivo particular,
puede reducir la efectividad de algunos catalizadores foto-
sensibles que se hacen efectivos con la luz visible. No obs-
tante, y hablando en general, para un cierto sistema pigmen-
tado, puede seleccionarse un catalizador apropiado de la ga-
15 ma de los catalizadores fotosensibles disponibles. Sin embar-
go, por lo que a la carga se refiere, una carga particular-
mente útil es la β -cristobolita que es muy transparente a -
la luz de la mayoría de las longitudes de onda.

Cuando se desea proporcionar al revestimiento un -
20 dibujo estampado en relieve, puede conseguirse utilizando -
unos rodillos ó placas de estampado apropiados, cuando el es-
tado del revestimiento es tal que puede retener un dibujo en
relieve. Fundamentalmente, durante el proceso de estampado,
el revestimiento no debe estar expuesto a luz actínica inne-
25 cesaria ya que, de lo contrario, puede ocurrir un curado pre-
maturo del revestimiento.

Se comprenderá que los materiales laminares decora-
tivos según la invención ofrecen considerables ventajas so-
bre los laminados decorativos no flexibles que existen normal-
30 mente. Los laminados decorativos inflexibles no pueden dispo-

424646



- 15 -

nerse en forma de rollo y tienen que venderse en forma de lámina; no pueden recortarse de cualquier forma para que sigan los contornos de una superficie de trabajo; son difíciles de cortar. La presente invención evita todas estas dificultades proporcionando un material laminar recubierto flexible que -
5 puede enrollarse para su almacenamiento; que puede cortarse fácilmente; es suficientemente flexible como para permitir - su unión a una superficie de trabajo no plana; y que puede - hacerse menos flexible y mas preferentemente inflexible, una
10 vez montada la lámina sobre una superficie de soporte, curando el revestimiento.

La invención se describirá a continuación con referencia a los siguientes ejemplos, en las que todas las partes son en peso. (Para facilitar la descripción, no se hace -
15 referencia en estos Ejemplos a los aditivos habituales que - pueden utilizarse en las composiciones descritas ni a la decoración de los materiales laminares recubiertos con un dibujo impreso, estampado, ó ambas cosas a la vez).

20 EJEMPLO 1.

Se formó una mezcla con 70 partes de un poliéster insaturado basado en anhídrido ftálico, anhídrido maléico y propilenglicol y 30 partes de estireno. En la mezcla líquida se disolvieron 0,2 partes de Bencilo y 3,0 partes de metacrilato de dimetilaminoetilo.
25

Se aplicó una capa de la mezcla de 0,0125 cm. de espesor a una base de papel pintado típico por medio de una cuchilla rascadora. Sobre el revestimiento, laminándose ligeramente al mismo, se situó una película transparente de polietileno de 30 μ . La película de polietileno sirvió para im-
30



pedir la pérdida del monómero de estireno del revestimiento y la entrada en el revestimiento del oxígeno atmosférico.

5 A continuación se expuso el revestimiento, a través de la película transparente de polietileno, a una lámpara de vapor de mercurio MPR Phillips de 125 W, a una distancia de unos 25 cm. durante aproximadamente 2 minutos. El revestimiento líquido se convirtió en un revestimiento sólido extensible y gomoso.

10 En esta condición, el papel recubierto era flexible y pudo fijarse a una superficie de una cierta forma, como por ejemplo una pared, utilizando un adhesivo para papel pintado. El papel recubierto podría también cortarse con tijeras, etc. Además, un trozo largo del papel recubierto podría enrollarse de forma semejante al papel pintado.

15 Fundamentalmente, si se quería mantener el carácter flexible del papel recubierto durante un cierto período de tiempo, era necesario mantener el papel recubierto, generalmente en rodillo, en la oscuridad, para asegurarse de que se impedía la continuación del proceso de polimerización.

20 El carácter flexible del papel recubierto se eliminó con una ulterior exposición a la luz de una longitud de onda apropiada. La exposición del revestimiento flexible a una lámpara Phillips MPR durante unos 30 minutos, a la luz directa del sol durante una hora y media ó a la luz del día claro durante 3 horas, convirtió el revestimiento flexible -
25 en un revestimiento duro y rígido. A continuación se retiró la película de polietileno del revestimiento.

30 Los entendidos en la técnica reconocerán que las propiedades del revestimiento final curado, tales como la dureza y rigidez, puede modificarse cambiando la composición -

424646



- 17 -

5 del poliéster insaturado; no obstante, el estado del inter-
medio flexible no queda tan afectado por la composición del
poliéster como por la longitud de la exposición a la radia-
ción actínica. Es conveniente controlar el cambio de estado
del revestimiento de poliéster de forma continuada durante -
la fase de foto-gelificación, con el fin de suspender la -
irradiación tan pronto como se alcance el estado requerido.

10 Otras muestras del papel recubierto preparado se-
gún el presente Ejemplo, fueron decoradas con impresiones -
adecuadas. Esto se consiguió imprimiendo el papel de la base
antes de aplicar el revestimiento de poliéster transparente.

EJEMPLO 2.

15 Se preparó una solución con la siguiente composi-
ción:

Cloruro de polivinilo (⁽¹⁾ Corvic S46/70)	25 partes
Dimetilacrilato de tetraetilenglicol	10 "
Bencilo	0,03 "
Trietanolamina	0,03 "
20 Acetona	65 "

(1) Corvic es marca registrada de Imperial Chemical Indu-
tries Limited.

25 La solución, muy viscosa, se aplicó, en forma de -
una capa de 0,30 mm. de espesor, a una base de papel pintado
típico y se dejó evaporar el disolvente (acetona). Aunque no
es esencial, puede aplicarse calor suave para ayudar a la -
"evaporación" del disolvente.

30 Si bien hay muy poca ó ninguna dificultad con la -
pérdida del monómero (dimetilacrilato tetraetilenglicol) del
revestimiento por la inviolabilidad del monómero, el revesti-



miento sufre pérdida de eficiencia de curado durante el almacenamiento debido a la inhibición del aire y, por esta razón, una vez evaporado el disolvente, es preferible que se lamine sobre el revestimiento una lámina transparente de, -
 5 por ejemplo, polietileno.

El papel recubierto era flexible y pudo fijarse a una superficie de cualquier forma, con una pared, utilizando un adhesivo para papel pintado. También podía cortarse en -
 10 las piezas necesarias con tijeras, etc. Además, un trozo largo del papel recubierto podía enrollarse para almacenamiento de forma similar al papel pintado. No obstante, para mantener las características de flexibilidad del material era esencial guardarlo en la oscuridad.

Se curaron muestras del material hasta obtenerse -
 15 un material rígido y duro por exposición durante una hora a una lámpara de vapores de mercurio MPR Phillips de 125 W, - por exposición a la luz del sol durante 4 horas ó por exposición a la luz clara del día durante 8 horas.

Una vez curado el revestimiento, se retiró del mismo la lámina de polietileno.
 20

Este Ejemplo podría efectuarse igualmente bien utilizando un polímero tal como metacrilato de polimetilo en -
 vez de cloruro de polivinilo.

EJEMPLO 3.

Los siguientes ingredientes se mezclaron entre sí hasta formar una pasta:

Cloruro de polivinilo (⁽¹⁾ Corvic R46/88)	20	partes
Diacrilato de 1,4-butilenglicol	12	partes
Bencilo	0,03	partes

424646



- 19 -

Metacrilato de dimetilaminoetilo 0,03 partes

La pasta se extendió sobre una lámina de papel. Se laminó ligeramente sobre el revestimiento una lámina de tereftalato de polietileno.

5 El laminado se colocó en una placa caliente a 130° C. Al principio la mezcla se gelificó parcialmente y a continuación se fundió. En este momento se retiró el laminado de la placa caliente y se redujo el espesor del polímero fundido haciendo pasar el laminado entre dos rodillos giratorios.

10 Aunque el laminado no era tan flexible como en los ejemplos anteriores, porque la lámina de tereftalato de polietileno es relativamente inextensible, no obstante, pudo adherirse a una superficie de determinada forma y cortarse en trozos pequeños con tijeras.

15 Muestras de la lámina se curaron de la misma forma que en el ejemplo 2.

EJEMPLO 4.

20 En este Ejemplo el polímero utilizado tiene un fino tamaño de partículas, preferentemente inferior a una micra, hinchándose las partículas poliméricas a gran velocidad por el monómero utilizado.

Se probó una mezcla con los siguientes ingredientes:

25	Polvos de metacrilato de polimetilo (tamaño de partícula aprox. 0,2 μ)	20 partes
	Metacrilato de hidroxietilo	10 partes
	Diacrilato de neopentilglicol	2 partes
	Bencilo	0,03 partes
30	Metacrilato de dimetilaminoetilo	0,03 partes



La mezcla se agitó y la pasta formada fluía lo suficiente como para poderse extender utilizando una cuchilla rascadora. Se extendió una capa de 0,025 cm. sobre una base de papel y se dejó estar en la oscuridad a la temperatura ambiente. Después de un período de 1 a 2 horas, la mezcla se -
 5 gelificó ó coalesció formando una película flexible, transparente y continúa, no adhesiva y gomosa. (Si se desea la gelificación puede acelerarse por calentamiento).

Como en el ejemplo anterior, fue preferible cubrir el revestimiento, por ejemplo, con una lámina transparente -
 10 de polietileno ó tereftalato de polietileno para excluir el aire del revestimiento. Por otra parte, fue preciso almacenar el papel recubierto en la oscuridad.

Aunque era flexible, el revestimiento pudo curarse hasta convertirse en revestimiento rígido por la exposición
 15 a luz actínica como en los ejemplos anteriores.

EJEMPLO 5.

Este ejemplo es propio del uso del cloruro de polivinilo en pasta, es decir, una clase de cloruro de polivinilo de fino tamaño de partícula que tiene una estructura tal que la partícula no es hinchada apreciablemente por los materiales plastificantes a la temperatura ambiente, sino que sólo los empapa, por lo que la gelificación ocurre cuando el -
 20 polímero plastificado se calienta a temperatura elevada.

Se forma una mezcla con los ingredientes siguientes:
 25

30	Cloruro de polivinilo (⁽¹⁾ Corvic P65/55)	20 partes
	trimetacrilato de trimetilolpropano	12 partes
	Bencilo	0,03 partes

424646



- 21 -

Dietanolamina

0,03 partes

5 La mezcla se agitó y se desgasificó en vacío, extendiéndose sobre una base de papel pintado hasta un espesor de 0,2032 mm. El papel recubierto se colocó entonces en una chapa caliente a 150°C hasta que ocurrió la gelificación. - (Se evitó un calentamiento excesivo para asegurarse de que no ocurriría polimerización térmica del monómero).

10 Convenientemente el revestimiento gelificado se cubre con una lámina de polietileno para excluir el aire del revestimiento.

15 El papel revestido tenía las propiedades habituales asociadas con el papel para cubrir paredes. Era suficientemente flexible para poder ser manipulado en las esquinas de la pared ó en otras superficies de soporte; podía cortarse con tijeras; podía enrollarse. Necesariamente, el papel recubierto tenía que almacenarse en la oscuridad para que re- tuviera sus propiedades de flexibilidad.

20 El revestimiento puede curarse, convirtiéndose en revestimiento rígido y duro por exposición actínica como en los ejemplos anteriores.

25 Muestras del papel revestido, después de ser sometido a diversas condiciones de curado, fueron probadas en relación con su dureza con el aparato de prueba de dureza de Wallace. Este aparato mide la muesca producida por una sonda con punta de bola de 1,5 mm. de diámetro, en la muestra bajo una carga constante de 300 gramos. Se efectuaron las lecturas 15 segundos después de aplicada la carga. Las muescas obtenidas se reaccionaron inversamente con la dureza del revestimiento.

30 Los resultados obtenidos fueron los siguientes:



	<u>Condiciones de curado</u>	<u>Muesca</u>
	Sin curar	0,06 mm.
	Después de una hora bajo una lámpara MPR Phillips de 125 W a 25 cm. de distancia.	0,03 mm.
5	Después de 5 horas debajo de una lámpara MPR Phillips de 125 W a 25 cm. de distancia.	0,025 mm.

Como comparación, se probó de manera similar la dureza de una muestra de revestimiento de pared convencional - cubierto con cloruro de polivinilo, vendido por Imperial Chemical Industries Limited con la marca registrada "Vymura", - encontrándose que daba una muesca de 0,06 mm., que corresponde aproximadamente a la muestra no curada.

Es, pues, evidente, que las muestras curadas tienen una dureza que supera con mucho la muestra "Vymura". Se comprenderá que las mencionadas pruebas se efectuaron en - muestras que habían sido curadas bajo luz artificial. La razón de esto es que la intensidad de la luz del sol y de la luz del día varía considerablemente. No obstante, pudieron - obtenerse resultados similares por exposición a la luz del sol durante 4 horas ó a la luz clara del día durante 8 horas.

Aparte de tener una mayor dureza, el revestimiento curado de las muestras anteriores presenta también una mejor resistencia a las manchas en comparación con el "Vymura". Para demostrar esto, se formó una pasta de negro carbón y carbonato cálcico en aceite de cocinar, aplicándose la pasta a la superficie recubierta de una muestra de Vymura y una muestra curada del material anteriormente mencionado. A las 3 semanas, el depósito sobre la muestra curada pudo retirarse - frotando con un paño jabonoso sin dejar manchas, mientras - que la muestra "Vymura" algunas de las partículas entraron -

424646



- 23 -

en el revestimiento frotando con el paño, dejando una mancha permanente.

EJEMPLO 6.

5 Se forma una mezcla de resina con los siguientes
ingredientes:

	Resina de úrea-formaldehído butilada (53 % de sólidos en solución)	53 partes
10	Glicerolalquido de aceite de ricino deshidratado al 43 % (50 % de sólidos en solución)	38 partes
	Cloruro de desilo	16 partes

15 La mezcla de resina líquida se extendió sobre un -
substrato de papel, como por ejemplo una base de papel pinta
do. Se dejó evaporar el disolvente, dejando una capa polimé-
rica gomosa en el papel.

20 Como en los ejemplos anteriores, el papel recubier
to pudo cortarse en trozos pequeños con el uso de tijeras. -
El papel recubierto fue suficientemente flexible como para -
permitir su enrollamiento. Necesariamente tenía que guardar-
se el papel recubierto en la oscuridad para que mantuviera -
sus propiedades de flexibilidad.

25 Se fijaron a una pared muestras de papel recubier
to, utilizando un adhesivo adecuado para papel pintado. El -
revestimiento de cada muestra se expuso a radiación actínica
con una lámpara de vapores de mercurio Phillips MPR de 125 W,
durante una hora. La exposición a la luz actínica generó áci
do a partir del cloruro de desilo, curando el ácido así for-
mado la capa polimérica y convirtiéndola en una capa dura, -
30 resistente e inflexible.

EJEMPLO 7.

Se repitió el ejemplo 6, utilizando 10 partes de -
9,10-bis-clorometilo en vez de 16 partes de Bencil-1-cloro-
-fenil-cetona (cloruro de desilo).

5 En este ejemplo fue necesario exponer el revesti-
miento a la misma fuente de luz durante 2 horas para curar -
el revestimiento polimérico.

N O T A

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento,
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas, -
son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no -
alteren su principio fundamental. También se hace constar -
15 que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presen-
tada en Inglaterra, con fecha 26 de marzo de 1.973, bajo el
número 14348/73, acogiéndose por lo tanto a los beneficios -
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
lo que constituye la esencia del referido invento y por lo -
20 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN MATERIAL LAMI-
NAR FLEXIBLE; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de un material
laminar flexible, caracterizado porque se aplica a dicho ma-
terial un revestimiento flexible de un material orgánico, y
se cura dicho material orgánico por exposición a luz actíni-
ca, produciéndose un revestimiento menos flexible sobre la -
lámina.

30 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la superficie del material laminar está -

Handwritten signature or initials.

424646

- 25 -



impresa, sobre la cual se aplica un revestimiento flexible -
transparente de un material orgánico que puede curarse al -
ser expuesto a luz actínica para producir un revestimiento -
menos flexible sobre el material laminar.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque el revestimiento flexible transparente ha
sido estampado en relieve.

10 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones anteriores, caracterizado porque el material orgá-
nico está formado por una mezcla de los precursores de una -
resina polimérica curada, comprendiendo al menos un monómero
etilénicamente insaturado copolimerizable con la misma en -
presencia de al menos un catalizador fotosensible capaz de -
15 iniciar la copolimerización de radicales libres del polímero
etilénicamente insaturado y el monómero etilénicamente insa-
turado al irradiarse la mezcla.

20 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material orgánico
es una mezcla de un polímero termoplástico y uno ó mas mate-
riales etilénicamente insaturados, que son capaces de ser po-
limerizados por la polimerización por adición de radicales -
libres en presencia de un catalizador fotosensible cuando se
expone la mezcla a luz actínica.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-
racterizado porque el polímero termoplástico es un homopolí-
mero ó copolímero de vinilo y el material etilénicamente in-
saturado es un monómero.

30 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material orgánico
comprende una mezcla de una resina curable en ácido y un com

424646



- 26 -

puesto apropiado que producirá un ácido capaz de curar por -
catalización la mezcla de resina al ser expuesta a luz actí-
nica.

5

8ª.- Procedimiento para la obtención de un mate-
rial laminar flexible, tal y como queda sustancialmente des-
crito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 26 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

Madrid - 8 JUN. 1974

10

IMPERIAL CHEMICAL
INDUSTRIES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET

p.p. Firmado: L. Gasta Fernández

bg