

Brevet N° **8 4 7 6 6**
du **25 avril 1983**
Titre délivré : **28 NOV 1984**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

PL-3455/LX/EG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

aj. 18 m

25. 10. 1984 Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La société dite **EUROFLOOR S.A.**, rue Neuve, 9501 WILTZ (1)
représentée par **MM FREYLINGER Ernest T. & MEYERS Ernest**, ing. cons. en
 propr. ind., 46, rue du Cimetière, Luxembourg, agissant en qualité (2)
de mandataires

dépose(nt) ce **vingt-cinq avril mil neuf cent quatre vingt trois** (3)
à **10.00** heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

Procédé de matification locale de revêtements synthétiques et produits (4)
obtenus

2. la délégation de pouvoir, datée de **Wiltz** le **20 avril 1983**

3. la description en langue **française** de l'invention en deux exemplaires;

4. **une** planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le **vingt et un avril mil neuf cent quatre vingt trois**
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :

Jean-François COURTOY, rue des Charetiers 49, Wiltz (5)

Daniel MARCHEL, 4 Place de la Paix, Esch/sur Alzette

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de

(6) **/** déposée(s) en (7) **/**

le **/** (8)

au nom de **/** (9)

élit(élise: à) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg

46, rue du Cimetière (10)

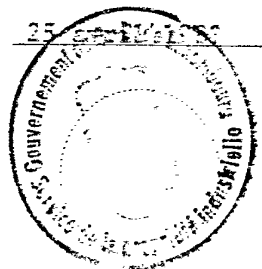
solicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à **dix-huit** mois. (11)

Le **des mandataires**

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

à **10.00** heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,

p.d.

B r e v e t d ' i n v e n t i o n

Procédé de matification locale de revêtements synthétiques
et produits obtenus

EUROFLOOR S.A.
rue Neuve
9501 WILTZ

Procédé de matification locale de revêtements synthétiques et produits obtenus.

La présente invention concerne un procédé destiné à matter localement une surface de revêtement synthétique, plus particulièrement un revêtement de sol ou mural à base de PVC et les produits obtenus.

5 La majorité des revêtements plastiques ne présentent pas, au niveau de leur surface, une différence suffisante de brillance-matité pour donner à certaines zones de la surface un aspect particulier. Lesdites zones peuvent par exemple être un motif appliqué par
10 impression sur un revêtement ou une imitation de joint, dans le cas d'un revêtement imitant un carrelage céramique.

Dans le document US-A-4 273 819, on arrive à une matification du joint entre les carrelages d'une imitation
15 de carrelages céramiques par ajout d'un monomère vinylique et d'un initiateur thermique dans toute la couche de surface et par grainage à chaud de cette surface. Les impressions contenant un catalyseur abaissant la température de décomposition de l'initiateur thermique gardent
20 l'aspect mat (grainé), alors que les autres zones perdent leur grainage lors de la gélification.

Ce procédé possède l'inconvénient d'être fortement lié à la température de grainage. Un léger dépassement de la température risque d'initier une réticulation au
25 niveau de toute la surface du produit, et de conserver un aspect mat à tout le produit. Une température trop basse par contre n'aboutit pas à un aspect mat, même au niveau des joints. Etant donné l'aspect cinétique de la décomposition de l'initiateur, un temps de
30 grainage trop long, mais à bonne température, risque de présenter le même problème (grainage total).

La présente invention vise par conséquent à éliminer ces inconvénients, en fournissant un procédé de matification locale d'une surface de revêtement



synthétique qui n'est pas lié à la température de grainage ou de gélification et qui est indépendant du temps de grainage.

Suivant la présente invention, le but est atteint en fournissant un procédé dans lequel on dépose, sur un support moussable ou non, au moins dans une première zone, une enduction ou une impression contenant au moins un initiateur "radiatif" de polymérisation et, dans une deuxième zone qui comprend éventuellement au moins partiellement la première zone, au moins une enduction à base de monomère réticulable; on effectue une prégélification; on effectue au moins localement un grainage; on polymérise le revêtement de la première zone par initiation sous un rayonnement afin de fixer son aspect et on effectue ensuite une gélification qui, causant la fluidification du vernis, provoque la disparition de l'aspect grainé dans la zone réticulée, et éventuellement une expansion.

Par initiateur "radiatif", on entend tout initiateur adéquat qui est décomposé ou modifié par des rayonnements énergétiques par exemple par des rayons UV, pour former des radicaux libres ou des ions nécessaires à une propagation de chaînes dans une réaction de polymérisation.

Suivant un mode d'exécution préféré de la présente invention, on dépose sur un support moussable ou non, au moins dans une première zone, une encre ou une coupure contenant un initiateur de polymérisation UV.

De cette manière, on peut donc initier localement, c'est-à-dire aux endroits où est déposé ledit initiateur UV, la polymérisation après grainage pour rigidifier la surface de ladite première zone et maintenir, pendant les opérations suivantes, l'aspect mat de cette surface.

Le procédé de l'invention présente également l'avantage de permettre un grainage de toute la surface du revêtement, sans devoir prévoir un cylindre graineur particulier commandé en concordance avec le motif ou le décor du revêtement, puisque la zone qui n'est pas polymérisée après grainage sera fluidifiée au cours du traitement

Art

ultérieur de gélification et se lissera par tension superficielle.

- A titre d'exemples de monomères convenant pour la mise en pratique de l'invention, on peut citer les
- 5 composés suivants (énumération non limitative):
- diméthacrylate d'éthylèneglycol,
 - diacrylate d'éthylèneglycol,
 - diméthacrylate de diéthylèneglycol,
 - diacrylate de diéthylèneglycol,
 - 10 diméthacrylate de triéthylèneglycol,
 - diacrylate de triéthylèneglycol,
 - diméthacrylate de tétraéthylèneglycol,
 - diacrylate de tétraéthylèneglycol,
 - diméthacrylate de polyéthylèneglycol,
 - 15 diacrylate de polyéthylèneglycol,
 - diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol,
 - diméthacrylate de 1,4-butylèneglycol,
 - diacrylate de 1,3-butylèneglycol,
 - diacrylate de 1,4-butylèneglycol,
 - 20 diacrylate de 1,4-butanediol,
 - diméthacrylate de 1,6-hexanediol,
 - diacrylate de 1,6-hexanediol,
 - diacrylate de néopentylglycol,
 - diméthacrylate de néopentylglycol,
 - 25 diméthacrylate (éthoxylé) de bisphénol A,
 - divinylbenzène,
 - divinyltoluène,
 - triméthacrylate de triméthylolpropane,
 - triacrylate de triméthylolpropane,
 - 30 triacrylate de pentaérythritol,
 - triméthacrylate de glycéryle,
 - tétracrylate de pentaérythritol,
 - tétraméthacrylate de pentaérythritol,
 - diméthacrylate de 1,4-butanediol.

35 A ces composés qui possèdent au moins deux sites de propagation, on peut ajouter une certaine quantité de composés

monomères possédant un site de propagation.

Des composés particulièrement préférés sont le diméthacrylate de 1,4-butylèneglycol et le triméthacrylate de triméthylolpropane.

5 Dans le cas où l'effet mat est désiré à l'endroit des joints d'un revêtement imitant le carrelage céramique, l'encre contenant l'initiateur radiatif peut également contenir un inhibiteur d'expansion.

10 Dans le cas où l'effet mat est désiré à l'endroit d'un motif appliqué sur une zone moussée, l'encre ou la coupure ne contient évidemment pas d'inhibiteur d'expansion.

On peut notamment utiliser les inhibiteurs d'expansion classiques, de préférence l'anhydride trimellitique (TMA).

A titre d'initiateur de polymérisation UV, on utilise de préférence les produits Merck DAROCUR[®] 1173 ou DAROCUR[®] 1116 à raison de 1 à 50 %, de préférence 20 de l'ordre de 20 % en poids, de l'encre ou de la coupure.

D'autres composés tels que les suivants conviennent également (énumération non limitative)

benzophénone,
25 2-chloro-thioxanthone,
2-méthyl-thioxanthone,
2-isopropyl-thioxanthone,
benzoïne,
4,4'-diméthoxybenzoïne,
30 benzoïne-éthyl-éther,
benzoïne-isopropyl-éther,
benzyldiméthylcétal,
1,1,1-trichloro-acétophénone,
1-phényl-1,2-propanedione-2-(éthoxycarbonyl)-oxime,
35 diéthoxyacétophénone,

dibenzosubérone,
 Darocur[®] 1398,
 Darocur[®] 1174,
 Darocur[®] 1020.

5 L'utilisation d'au moins deux initiateurs radiatifs différents, dans une même zone ou des zones différentes et des couches différentes, relève aussi de l'invention.

L'enduction contenant le monomère réticulable contient 2 à 50 %, de préférence environ 16 % en poids,
 10 de monomère comportant au moins deux sites de propagation de chaîne, éventuellement en mélange avec des monomères possédant un site de propagation de chaîne.

L'invention sera décrite plus en détail à l'appui des figures annexées dans lesquelles :

- 15 - la figure 1 représente le support utilisé pour le procédé de l'invention;
- la figure 2 représente la première étape du procédé;
- la figure 3 représente le revêtement après l'enduction de la deuxième zone;
- 20 - la figure 4 représente l'étape de grainage;
- la figure 5 représente l'initiation radiative de polymérisation; et
- la figure 6 représente le produit fini.

Il faut noter que la description à l'aide de
 25 modes d'exécution particulièrement préférés de l'invention est uniquement donnée à titre d'exemple et qu'elle ne vise nullement à limiter la portée de la présente invention. Le procédé de matification appliqué à des produits à reliefs obtenus par sérigraphie relève aussi de l'invention
 30 EXEMPLE

De préférence, le support est constitué d'un subjectile 1 et d'une enduction à raison de 500 g/m² d'un plastisol moussable 2. Sur cette enduction de plastisol moussable, on dépose (figure 2), en une ou
 35 plusieurs étapes, dans une première zone, selon un

décor imitant le dessin d'un joint de carrelage 3, une encre classique contenant un inhibiteur d'expansion et environ 20 % d'un initiateur UV DAROCUR[®] 1173 ou 1116 et, selon un motif décoratif quelconque 4, une encre
5 contenant un initiateur UV. Il est bien évident que l'encre peut être remplacée par une coupure, c'est-à-dire une solution sans colorant ou pigment, selon les effets décoratifs que l'on désire obtenir. Ce dépôt se fait
avantageusement par une technique d'impression par
10 héliogravure ou par sérigraphie.

Ensuite, on dépose (figure 3) sur toute la surface une enduction de plastisol transparent, à titre de couche d'usure 5, contenant un monomère acrylique (ROCRYL[®] 980) ou un autre monomère compatible avec
15 l'initiateur choisi; ensuite on effectue une prégélification à la température habituelle pour ce genre d'opération, c'est-à-dire entre 100 et 160 degrés.

La figure 4 représente l'étape de grainage au
20 moyen d'un cylindre de grainage, sur toute la surface, à une température habituellement pratiquée pour cette opération, c'est-à-dire à une température inférieure à 100°C, sous une pression dépendant du degré de matité désiré. Les étapes de prégélification et de grainage
25 peuvent être effectuées en une seule étape, au moyen d'un cylindre de grainage chauffé de manière adéquate.

Le passage sous une lampe UV 7 (figure 5) permet de réticuler la zone contenant l'initiateur UV de manière à ce que l'état (grainé) de cette zone soit
30 fixé par la réticulation.

Ensuite, on fait passer le produit obtenu, pendant 2 minutes à 2 minutes 30 secondes, dans un four à environ 200°C, destiné à expander l'enduction moussable
2 aux endroits qui ne contiennent pas d'inhibiteur
35 d'expansion et à gélifier la zone qui n'a pas été



- polymérisée lors de la décomposition de l'initiateur UV en provoquant une fluidification qui a pour effet de lisser la surface grainée, tandis que la zone grainée et réticulée lors de la décomposition de l'initiateur
- 5 UV maintient son état grainé (mat). On obtient le produit représenté à la figure 6.



Revendications

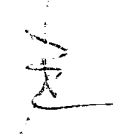
1. Procédé destiné à obtenir des zones mates et des zones lisses sur un revêtement synthétique, caractérisé en ce qu'on dépose sur un support moussable ou non, dans une première zone, au moins une enduction ou
5 impression contenant au moins un initiateur radiatif de polymérisation et, dans une deuxième zone qui peut éventuellement comprendre partiellement la première zone, au moins une enduction à base de monomère réticulable; en ce qu'on effectue une prégélification et au moins
10 localement un grainage; en ce qu'on polymérise le revêtement de la première zone par initiation sous un rayonnement afin de fixer son aspect et en ce qu'on effectue ensuite une gélification qui, causant
15 la fluidification du vernis, provoque la disparition de l'aspect grainé dans la zone non réticulée, et éventuellement une expansion.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme initiateur radiatif de polymérisation, un initiateur de polymérisation UV qui
20 est appliqué dans ladite première zone dans une encre ou une coupure.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise, comme initiateur UV, les substances DAROCUR[®] 1173 ou DAROCUR[®] 1116 (de Merck).
25

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'au moins l'une des deux zones comporte une enduction contenant un inhibiteur d'expansion du support, plus particulièrement l'anhydride trimellitique (TMA).
30

5. Procédé suivant la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on utilise une encre contenant 1 à 50 %, de préférence 20 % en poids, de DAROCUR[®] 1173.



6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'enduction à base de monomère réticulable contient 2 à 50 %, de l'ordre de 16 % en poids de monomère comportant au moins deux sites
5 de propagation.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'un relief est obtenu par un dépôt de plastisol suivant un procédé sérigraphique.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
10 tions 2 à 7, caractérisé en ce que le dépôt d'encre ou de coupure se fait par une technique d'impression par héliogravure ou par sérigraphie.

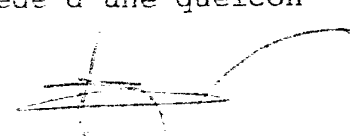
9. Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
15 tions 1 à 5, caractérisé en ce qu'on effectue la prégélification dans une plage de 100 à 160°C.

10. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'on effectue le grainage à une température < à 100°C, sous une pression dépendant du degré de matité désiré.

20 11. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'on effectue finalement une expansion du support moussable à environ 200°C.

12. Procédé suivant l'une quelconque des revendica-
25 1 à 11, caractérisé en ce qu'on utilise au moins deux initiateurs radiatifs différents dans une même zone ou dans des zones différentes et des couches différentes.

13. Produits obtenus par le procédé d'une quelconque des revendications 1 à 12.



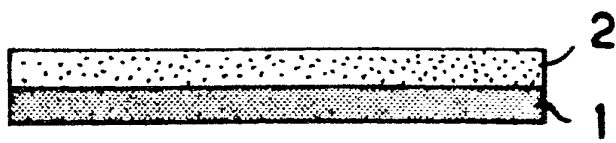


FIG. 1

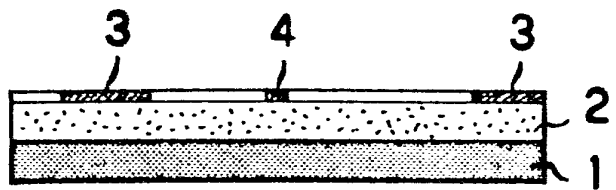


FIG. 2

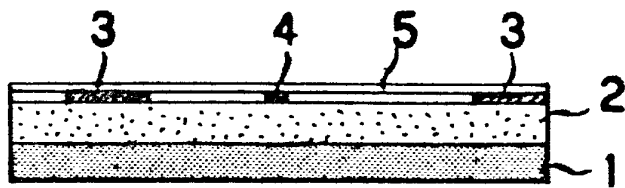


FIG. 3

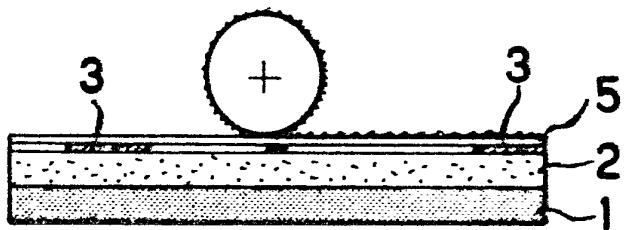


FIG. 4

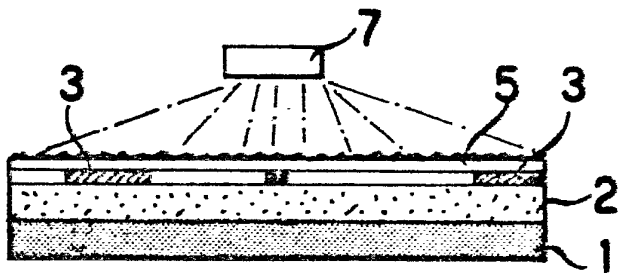


FIG. 5

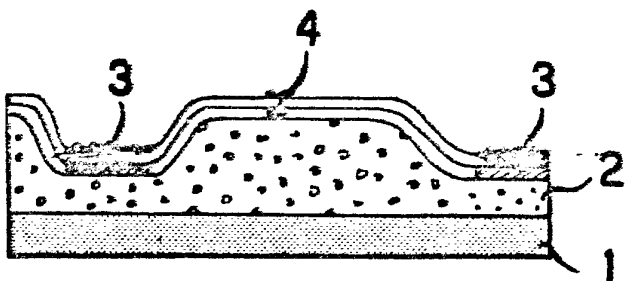


FIG. 6