

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 575 963**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **86 00304**

⑤1 Int Cl⁴ : B 29 C 59/04, 41/20, 67/20, 71/02, 71/04;
B 32 B 5/18, 27/30, 33/00 // B 29 K 27:06, 33:04; B 29 L
31:10.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 10 janvier 1986.

③0 Priorité : LU, 15 janvier 1985, n° 85 728.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 29 du 18 juillet 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : *EUROFLOOR SA, société
de droit luxembourgeois.* — LU.

⑦2 Inventeur(s) : Jean-François Courtoy et Daniel Marchal.

⑦3 Titulaire(s) :

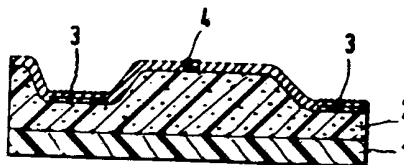
⑦4 Mandataire(s) : François Lerner.

⑤4 Procédé d'obtention d'une matité locale de revêtements synthétiques et produits obtenus.

⑤7 L'invention concerne la préparation de supports avec un
revêtement synthétique.

Selon l'invention, on applique sur un support 1, localement,
un dépôt de plastisol 2, 3, 4 contenant un monomère réticu-
lable et un initiateur de polymérisation; on gélifie; on recouvre
le tout d'un vernis de plastisol; on prégélifie et graine toute la
surface; ensuite, on initie la réticulation du monomère afin de
fixer localement l'aspect grainé, puis on gélifie en causant la
fluidisation de plastisol et la disparition de l'aspect grainé aux
endroits non réticulés.

L'invention s'applique notamment à la fabrication de sur-
faces de sol.



FR 2 575 963 - A1

D

La présente invention concerne un procédé destiné à rendre mat 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 impression
10 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 matité du joint entre les carrelages d'une imitation de carrelages céramiques par ajout d'un monomère vinylique et d'un initiateur thermique dans toute la couche de
15 surface et par grainage à chaud de cette surface. Les impressions contenant un catalyseur abaissant la température de décomposition de l'initiateur thermique gardent l'aspect mat (grainé), alors que les autres zones perdent
20 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 niveau de toute la surface du produit, et de conserver
25 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 grainage trop long, mais à bonne température, risque de présenter le
30 même problème (grainage total).

Par le document US-A-4 298 646, on connaît un procédé d'obtention d'une matité ou "matification" locale de revêtements synthétiques dans lequel on imprime selon un

motif déterminé sur une base de matière résineuse mous-
sable, prégélifiée, certains parties de l'impression
contenant un catalyseur de polymérisation de l'uréthane
et ces mêmes parties ou d'autres contenant un inhibiteur
5 de moussage; on applique sur le motif imprimé une couche
d'usure résineuse, on prégélifie la couche d'usure et
provoque le moussage et la gélification des matières
résineuses; on applique une composition de revêtement
d'uréthane ne contenant pas de catalyseur de polymérisa-
10 tion de l'uréthane, sur la couche d'usure; on chauffe
pour polymériser les parties de la composition de revê-
tement d'uréthane superposées directement aux parties
contenant le catalyseur de polymérisation d'uréthane
pour créer des zones de surface polymérisée fortement
15 brillante interdispersées. Ensuite on poudre la totalité
de la surface de la composition de revêtement d'uréthane
d'une matière en particules ou granulaire contenant un
catalyseur de polymérisation d'uréthane, élimine l'excès
de cette matière des zones brillantes précitées et
20 chauffe en vue de les polymériser les surfaces restantes
de la composition de revêtement à base d'uréthane afin
de créer sur celles-ci des surfaces à faible brillance
par suite de la présence de matière en particules ou
granulaire occluses.

25 Ce procédé relativement compliqué présente
cependant des inconvénients non négligeables. D'une
part, il fait appel à une consommation élevée de poly-
mères de types différents et nécessite plusieurs fois
l'action de la chaleur; d'autre part, il est fortement
30 lié à la température de première polymérisation qui,
si elle est trop élevée, provoque la polymérisation de
toute la surface.

Finalement, le document US-A-4 187 131 mentionne un procédé d'obtention d'une matité locale de revêtements synthétiques dans lequel les différences de matité ne résultent pas uniquement de la différence de viscosité, mais dans
5 lequel on effectue un grainage mécanique de toute la surface à une température permettant l'initiation de la polymérisation grâce à l'initiateur thermique, avant de provoquer la fusion du polymère qui rend la surface lisse, sauf dans les zones contenant du monomère poly-
10 mérisé et/ou réticulé. Les inconvénients sont analogues à ceux des procédés précités et notamment la consommation du monomère est relativement élevée.

La présente invention vise à simplifier les procédés de production connus et à fournir un procédé
15 amélioré d'obtention d'une matité locale d'une surface de revêtement synthétique.

Un autre but de la présente invention vise à fournir un procédé du type susmentionné qui n'est pas lié à une température précise de déclenchement d'un
20 processus chimique et qui permet un élargissement de la plage de travail.

D'autre part, on cherche également à fournir un procédé d'obtention d'une matité locale de revêtements synthétiques, qui permet une économie non négligeable en mono-
25 mère et qui évite ou limite fortement les problèmes de toxicité liés à l'évaporation de certains monomères.

Suivant la présente invention, le but visé est atteint par un procédé dans lequel on applique, sur un support moussable ou non, au moins localement un dépôt
30 de plastisol contenant un monomère réticulable; on gélifie par tout moyen approprié par exemple par infra-rouge ou par air chaud; on recouvre ensuite la surface uniformément d'un vernis de plastisol; on prégélifie et graine au moins localement; on initie la réticulation
35 du monomère afin de fixer l'aspect grainé de la couche de vernis dans les zones ayant reçu un dépôt contenant

du monomère; et on effectue une gélification qui, en causant la fluidification du vernis de plastisol, provoque la disparition de l'aspect grainé dans les zones non réticulées. On peut éventuellement encore effectuer une
5 expansion dans la mesure où le support est moussable.

Selon une première forme d'exécution, le dépôt de monomère réticulable contient également un initiateur de polymérisation, tel qu'un initiateur thermique ou un initiateur radiatif, qui est décomposé ou modifié par
10 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.

Selon une autre forme d'exécution, on initie
15 la réticulation du monomère au moyen d'un faisceau énergétique d'électrons accélérés. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire que le monomère contienne un initiateur.

De préférence, le plastisol contenant le monomère est appliqué localement par une technique d'impression
20 telle que la sérigraphie par exemple. On peut néanmoins utiliser toute autre technique adéquate.

Il faut noter qu'après l'initiation de la réticulation, celle-ci reste localisée aux zones qui contiennent du monomère et que, par conséquent, la fixation
25 de l'aspect grainé mat est locale et que cette matité locale est maintenue pendant les opérations suivantes.

Il est suprenant de constater que les zones superposées à l'impression contenant le monomère réticulable restent grainées lors des opérations de gélification ultérieures. On l'explique par la migration du monomère vers la surface qui permet de fixer en surface l'aspect grainé qui a été conféré au produit. Il convient de remarquer que cet effet se fait pratiquement sans ou
30 avec une très faible diffusion longitudinale qui ne se marque pratiquement pas sur la localisation du grainage qui est fixé de cette façon.

Un avantage non négligeable de la présente invention réside dans une économie importante de monomère qui n'est déposé que localement, en concordance avec un décor recherché. On tombe donc nettement en dessous des valeurs classiques de monomère d'environ 20 g/m^2 , nécessaires selon les techniques antérieures.

Ce monomère étant incorporé dans une masse imprimée recouverte d'un vernis présente des dangers moindres pour ce qui concerne sa toxicité.

Un autre avantage du procédé de la présente invention réside dans le fait qu'il suffit d'utiliser tout au plus un initiateur, soit thermique, soit radiatif (c'est-à-dire U.V. ou autres), soit ionique. On peut cependant également initier la réticulation sans aucun apport d'une molécule initiatrice, par exemple par un faisceau d'électrons accélérés.

La mise en oeuvre du procédé de l'invention présente encore un avantage supplémentaire, à savoir le fait que la température de grainage peut être choisie de manière largement quelconque. Dans le cas où l'on n'utilise pas d'initiateur thermique, elle n'a de toute manière pas ou peut d'influence sur la réticulation du monomère.

D'autre part, il peut également être avantageux d'effectuer le grainage et la prégélification simultanément. Dans ce cas, on peut également grainer à une température telle qu'on initie la réticulation du monomère, en cas de présence d'un initiateur thermique.

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 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 composés suivants (énumération non limitative) :

- diméthacrylate d'éthylèneglycol,
diacrylate d'éthylèneglycol,
diméthacrylate de diéthylèneglycol,
diacrylate de diéthylèneglycol,
5 diméthacrylate de triéthylèneglycol,
diacrylate de triéthylèneglycol,
diméthacrylate de tétraéthylèneglycol,
diacrylate de tétraéthylèneglycol,
diméthacrylate de polyéthylèneglycol,
10 diacrylate de polyéthylèneglycol,
diméthacrylate de 1,3-butylèneglycol,
diméthacrylate de 1,4-butylèneglycol,
diacrylate de 1,3-butylèneglycol,
diacrylate de 1,4-butylèneglycol,
15 diacrylate de 1,4-butanediol,
diméthacrylate de 1,6-hexanediol,
diacrylate de 1,6-hexanediol,
diacrylate de néopentylglycol,
diméthacrylate de néopentylglycol,
20 diméthacrylate (éthoxylé) de bisphénol A,
divinylbenzène,
divinyltoluène,
triméthacrylate de triméthylolpropane,
triacylate de triméthylolpropane,
25 triacylate de pentaérythritol,
triméthacrylate de glycéryle,
tétracylate de pentaérythritol,
tétraméthacrylate de pentaérythritol,
diméthacrylate de 1,4-butanediol.

30 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.
35

Avantageusement, lorsque le support sur lequel on applique le monomère réticulable est moussable, on effectue, après ou pendant la gélification, encore au moins une étape d'expansion du support.

5 Il est bien évident que l'on peut combiner les étapes du procédé de la présente invention avec toutes les étapes classiques dans la fabrication des revêtements synthétiques, le procédé de l'invention concernant des étapes, généralement finales, pour obtenir un aspect
10 de surface particulier.

Dans le cas où l'effet mat est désiré à l'endroit des joints d'un revêtement imitant le carrelage céramique, le dépôt contenant le monomère et éventuellement l'initiateur peut également contenir un inhibiteur
15 d'expansion.

Dans le cas où l'effet mat est désiré à l'endroit d'un motif appliqué sur une zone moussée, ledit dépôt de monomère ne contient évidemment pas d'inhibiteur d'expansion.

20 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
25 ou DAROCUR® 1116 à raison de 0,01 à 50 %, de préférence de l'ordre de 5,5 % en poids, de l'encre ou de la coupure.

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

30 benzophénone,
2-chloro-thioxanthone,
2-méthyl-thioxanthone,
2-isopropyl-thioxanthone,
benzoïne,
35 4,4'-diméthoxybenzoïne,

- benzoïne-éthyl-éther,
benzoïne-isopropyl-éther,
benzyldiméthylcétal,
1,1,1-trichloro-acétophénone,
5 1-phényl-1,2-propanedione-2-(éthoxycarbonyl)-oxime,
diéthoxyacétophénone,
dibenzosubérone,
Darocur [®] 1398,
Darocur [®] 1174,
10 Darocur [®] 1020.

Le dépôt de plastisol contenant le monomère réticulable contient 1 à 50 %, de préférence 1 à 45 % en poids, de monomère comportant au moins deux sites de propagation de chaîne, éventuellement en mélange avec des monomères
15 possédant un site de propagation de chaîne.

Plusieurs dépôts successifs de plastisols sont possibles selon l'invention. Dans ce cas il y a lieu de procéder à une prégélification, par exemple par infra-rouge ou au four entre chaque tête d'impression.

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

- la figure 1 représente le support utilisé pour le procédé de l'invention,
- la figure 2 représente la première étape du procédé,
- 25 - la figure 3 représente le revêtement au moyen d'un vernis après le dépôt du monomère dans un plastisol,
- la figure 4 représente l'étape de grainage,
- la figure 5 représente l'initiation radiative de la réticulation, et
- 30 - la figure 6 représente le produit fini.

Il faut noter que la description à l'aide de 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.
35 Le procédé de matification appliqué à des produits à reliefs obtenus par sérigraphie relève aussi de l'invention.

EXEMPLE 1

De préférence, le support est constitué d'un sub-
jectile 1 et d'une enduction à raison de 500 g/m^2 d'un
plastisol moussable 2. Sur cette enduction de plastisol
5 moussable, on dépose (figure 2), en une ou plusieurs éta-
pes, localement, selon un décor imitant le dessin d'un
joint de carrelage 3, un plastisol ayant la composition suivante :

	PVC LUCOVYL PB 1702	100 parties en poids
	Monomère acrylique ROCRYL ^(R) 980	80 " " "
10	Darocur ^(R) 1173 (Merck)	10 " " "
	Pigments	2 " " "

Le monomère jouant également un rôle de plasti-
fiant, il est néanmoins possible d'ajouter une fraction adé-
quate de plastifiant tel que par exemple le phtalate de
15 dioctyle (DOP) pour améliorer la souplesse du produit.
De préférence, la composition susmentionnée contient
également un inhibiteur d'expansion.

Selon le décor voulu, on dépose également, en une
ou plusieurs étapes, localement (4) une composition ana-
20 logue à la précédente, mais qui ne contient pas d'inhi-
biteur d'expansion.

Ensuite, on dépose (figure 3) sur toute la surface
une enduction de plastisol transparent 5, à titre de
couche d'usure. Puis on effectue une prégélification à
25 une température classique de l'ordre de 100 à 160°C .

La figure 4 représente l'étage de grainage au
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 supérieure à
30 100°C , sous une pression dépendant du degré de matité
désiré. Les étapes de prégélification et de grainage
peuvent être effectuées en une seule opération, au moyen
d'un cylindre de grainage 6 chauffé de manière adéquate.

Le passage sous une lampe UV 7 (figure 5) permet
35 de réticuler la zone contenant le monomère et l'initiateur
UV de manière à ce que l'état grainé de la couche d'usure

de cette zone soit fixé par la réticulation.

Ensuite, on fait passer le produit obtenu, pendant 1 minute à 2 minutes 30 secondes, dans un four à environ 200°C, destiné à expander l'enduction moussable 2 aux
5 endroits qui ne contiennent pas d'inhibiteur d'expansion à gélifier et à fluidiser la zone qui n'a pas été polymérisée lors de l'initiation U.V. en provoquant une fluidification qui a pour effet de lisser la surface grainée, tandis que la zone grainée et réticulée lors
10 de l'initiation U.V. maintient son état grainé (mat). On obtient le produit représenté à la figure 6. Cette étape peut également être effectuée sous une lampe U.V..

Avantageusement, l'initiation de la réticulation
15 par voie radiative directe ou par l'intermédiaire d'un agent de transfert énergétique peut être effectuée par un rayonnement X, par un faisceau d'électrons ou par un rayonnement γ .

Pour la mise en pratique des techniques impliquant
20 le recours aux faisceaux d'électrons, on peut notamment recourir à l'appareillage "ELECTROCURTAIN" [®] fabriqué par les Ateliers de Charmilles (Energy Sciences International) de Genève (Suisse) en appliquant une énergie suffisante pour pénétrer en profondeur la couche à réticuler, par
25 exemple de l'ordre de 175 KV pour des doses de 2Mrad.

Selon une variante de l'invention, il est aussi possible de compléter le lissage par tension superficiel-
le se produisant lors de la gélification, soit par un traitement de lissage mécanique par rouleau, soit par un
30 grainage, de préférence léger, à chaud.

Il relève également de l'invention de prévoir une exposition à des rayonnements infra-rouges en fin de traitement, par exemple à la sortie d'un four d'expansion afin d'assiter l'opération de lissage de la surface du
35 produit.

On constate donc qu'il y a une faible consommation de monomère puisque celui-ci n'est déposé, contrairement aux procédés classiques, que localement selon un décor recherché. Par ailleurs, le monomère est enfermé dans le produit puisqu'il est recouvert d'une couche d'usure contrairement aux procédés connus dans lesquels il est contenu dans la couche d'usure. Les risques de toxicité éventuels que son évaporation peut présenter, sont donc fortement réduits.

De nombreuses variantes opératoires sont bien entendu possibles dans le cadre de l'invention, en conservant les mêmes avantages.

C'est ainsi qu'il est possible de procéder à la réticulation en une seule étape en recourant à un initiateur se décomposant à basse température, proche de la température de grainage. Conviennt à cet égard, le peroxyde de benzoyle empâté dans un plastifiant, le peroxyde de 3,3,5-triméthyl-hexanoyle, le perpivalate de ter.butyle.

On peut inclure le monomère dans un dépôt localisé de plastisol et l'initiateur dans le plastisol de la couche d'usure et réticuler en deux étapes ou procéder à une gélification-réticulation.

Selon les informations fournies par le fabricant du "DAROCUR", le "DAROCUR 1173" est un : 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-on et le "DAROCUR 1116" est un : 1-(4-isopropylphényl)-2-hydroxy-2-méthyl-propan-1-on selon les normes internationales de l'IUPAC.

De même le "DAROCUR 1174" est un : 1-(4-chlorobutyl)-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one,

le "DAROCUR 1398" est un : 1- (3, 4-diméthylbutyl)-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one,

et le "DAROCUR 1020" est un : 1- (4-tertiobutyl)-2-hydroxy-2-méthylpropan-1-one.

En ce qui concerne le "ROCRYL 980", celui-ci est un monomère acrylique du type triméthacrylate de triméthylol-propane.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une ~~matité~~ locale de revêtements synthétiques, caractérisé en ce qu'on applique, sur un support moussable ou non, au moins localement, un dépôt de plastisol contenant un monomère réticulable, en ce qu'on gélifie, en
5 ce qu'on recouvre la surface uniformément d'un vernis de plastisol, en ce qu'on prégélifie et graine au moins localement, en ce qu'on initie la réticulation du monomère afin de fixer l'aspect grainé de la couche de vernis dans les zones ayant reçu un dépôt
10 contenant du monomère, et en ce qu'on effectue une gélification qui, causant la fluidisation du vernis de plastisol, provoque la disparition de l'aspect grainé dans les zones non réticulées.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
15 en ce qu'on initie la réticulation du monomère au moyen d'un faisceau énergétique d'électrons accélérés.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on initie la réticulation du monomère au moyen d'un initiateur de polymérisation contenu dans le dépôt
20 de plastisol comportant ledit monomère.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation est un initiateur thermique, ionique ou radiatif (rayons X, rayons γ , U.V.).
- 25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue encore une étape complémentaire d'expansion du support moussable.
- 30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on applique le plastisol contenant le monomère et éventuellement l'initiateur de polymérisation par une technique d'impression sérigraphique.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue la prégélification et le grainage en une seule étape au moyen d'un cylindre de grainage chauffé entre 100 et 200°C, qui graine toute la surface.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de plastisol contenant du monomère contient également un inhibiteur d'expansion.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de plastisol contenant du monomère contient 0,01 à 50 %, de préférence environ 5,5 % en poids d'initiateur de polymérisation U.V., DAROCUR[®] 1173 ou DAROCUR[®] 1116.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt de plastisol contenant le monomère contient 1 à 50 %, de préférence environ 1 à 45 % en poids de monomère ayant au moins deux sites de propagation de chaîne.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue le grainage à une température supérieure à 100°C, sous une pression dépendant du degré de matité désiré.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on complète l'effet de lissage par tension superficielle résultant de la fluidification, par un traitement mécanique au rouleau.

13. Produits obtenus grâce au procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes.

1/1

FIG. 1



FIG. 2

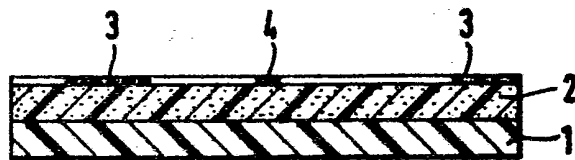


FIG. 3

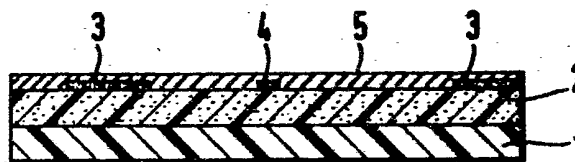


FIG. 4

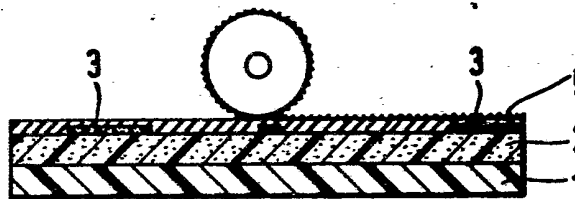


FIG. 5

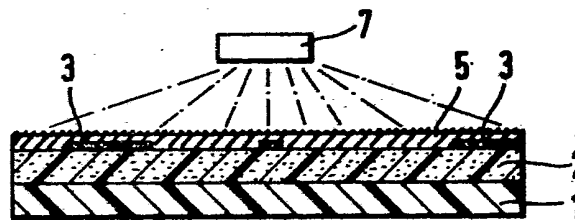


FIG. 6

