

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
PARIS
—

①1 N° de publication : **2 533 574**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **83 11532**

⑤1 Int Cl³ : C 08 J 3/24, 3/28; E 04 F 13/02, 15/12.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 11 juillet 1983.

③0 Priorité US, 29 septembre 1982, n° 426,677.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 13 du 30 mars 1984.

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

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite : ARMSTRONG WORLD IN-
DUSTRIES, INC. — US.*

⑦2 Inventeur(s) : Chau Hong Duong.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Jacques Peuscet.

⑤4 Procédé de durcissement aux ultraviolets en plusieurs étapes, pour produire une texture de surface contrôlée avec précision et substrat obtenu.

⑤7 La présente invention se rapporte à un procédé de durcissement aux ultraviolets en trois étapes, suivant lequel un substrat durcissable aux ultraviolets est exposé d'abord à une lumière à grande longueur d'onde et faible intensité, de façon à provoquer la gélification de la partie inférieure du substrat, laissant la surface supérieure sensiblement non affectée. L'irradiation de la première étape est suivie par une irradiation avec de la lumière UV à longueur d'onde plus courte, sous une atmosphère inerte, de façon à provoquer la gélification de la surface du substrat. L'étape finale du procédé de durcissement consiste en une exposition classique à une forte lumière UV, permettant le durcissement de toute la structure pour donner un produit ayant une texture de surface finement contrôlée. Les produits résultants sont utiles en tant que revêtements de surface, et particulièrement comme revêtements de sol et revêtements muraux.

FR 2 533 574 - A1

D

PROCEDE DE DURCISSEMENT AUX ULTRAVIOLETS EN PLUSIEURS ETAPES, POUR PRODUIRE UNE TEXTURE DE SURFACE CONTROLEE AVEC PRECISION ET SUBSTRAT OBTENU.

5 La présente invention se rapporte à des procédés de durcissement aux ultraviolets et, plus particulièrement, à des procédés de durcissement aux ultraviolets en plusieurs étapes, pour préparer des produits ayant une texture de surface contrôlée.

10 Les surfaces durcissables aux ultraviolets ont été largement utilisées ces dernières années, en particulier dans l'industrie des revêtements de sol. De telles surfaces se sont révélées solides et durables, et ainsi elles sont bien adaptées pour une utilisation comme surfaces protec-

trices.

15 Les surfaces qui étaient initialement produites par un durcissement aux ultraviolets étaient fabriquées par une exposition en un seul stade d'un substrat durcissable aux ultraviolets à une forte lumière ultraviolette. Des problèmes dans la qualité des structures résultantes ont cependant

20 finalement conduit à des modifications des premiers procédés, pour donner ainsi des produits perfectionnés.

Un certain nombre de brevets des Etats Unis d'Amérique décrivent des procédés pour le durcissement de substrats durcissables par rayonnement. Par exemple, le brevet

25 des Etats Unis d'Amérique 3 840 448 décrit un procédé pour recouvrir un substrat durcissable aux ultraviolets dans une atmosphère inerte et le soumettre à des lampes à mercure à basse pression et faible intensité qui émettent principalement une longueur d'onde de 2537 angströms ; le brevet des

30 Etats Unis d'Amérique 3 930 064 divulgue une irradiation flash ou éclair de substrats durcissables aux ultraviolets à des longueurs d'onde de 1894 angströms, 3890 angströms et 1974 angströms ; le brevet des Etats Unis d'Amérique

35 3 943 046 décrit une photolyse éclair comme étape initiale de rayonnement, suivie d'une exposition entretenue utilisant

la même source de lumière ; le brevet des Etats Unis d'Amérique 4 165 265 décrit un procédé de durcissement à plusieurs étapes utilisant une plage de longueurs d'onde initiales de 3800-4200 angströms, avec ensuite une irradiation avec des
5 longueurs d'onde de 3600 à 3800 angströms ; le brevet des Etats Unis d'Amérique 4 309 452 décrit une irradiation d'une première couche de matériau durcissable aux ultraviolets à une longueur d'onde de 2500-4000 angströms dans une atmosphère contenant de l'oxygène, avec ensuite une application
10 d'une seconde couche de matériau durcissable aux ultraviolets que l'on durcit dans une atmosphère inerte contenant moins de 1000 parties par million d'oxygène ; et le brevet des Etats Unis d'Amérique 4 313 969 décrit un contrôle du brillant par l'utilisation des matières particulaires inertes et
15 l'irradiation à de grandes longueurs d'onde, avec ensuite durcissement final à de plus courtes longueurs d'onde.

Malgré ces références qui se rapportent à l'utilisation de substrats durcissables aux ultraviolets, on rencontre encore des difficultés sensibles pour contrôler, de
20 façon adéquate, les plissements de surface pendant une exposition à la lumière ultraviolette.

En conséquence, la présente invention a pour objectif de fournir une technique utilisant une irradiation aux ultraviolets permettant d'éviter des plissements grossiers
25 de surface et d'obtenir une texture de surface fine.

La présente invention a pour autre objectif de fournir un procédé de préparation de substrats durcis aux ultraviolets d'une façon courante et reproductible, procédé selon lequel la texture de surface peut être contrôlée avec
30 précision.

La présente invention se rapporte à un procédé de durcissement aux ultraviolets à trois stades selon lequel un substrat durcissable aux ultraviolets est initialement exposé à de la lumière à une grande longueur d'onde d'une
35 faible intensité, forçant ainsi la partie inférieure du

substrat à se gélifier tout en laissant la surface supérieure essentiellement non affectée. L'irradiation du premier stade est suivie d'une irradiation avec une lumière ultraviolette à une plus courte longueur d'onde sous une atmosphère inerte, forçant ainsi la surface du substrat à se gélifier. Le stade final du procédé de durcissement comprend une exposition conventionnelle à une forte lumière ultraviolette, ce par quoi toute la structure est durcie pour donner un produit ayant une texture de surface finement contrôlée. Les produits résultants sont utiles comme revêtement de surface, en particulier comme revêtements de sol et revêtements muraux.

Dans un premier mode de réalisation, la présente invention se rapporte à un procédé pour contrôler avec précision la texture de surface de substrats durcissables aux ultraviolets, ledit procédé comprenant les étapes consistant à :

- exposer un substrat durcissable aux ultraviolets et ayant une épaisseur de pas moins d'environ 0,051 mm (2 mils) à une source de lumière ultraviolette qui émet une longueur d'onde d'environ 3000 à environ 4200 angströms pendant une période de temps qui forcera la partie inférieure dudit substrat à se gélifier, mais qui n'aura essentiellement pas d'effet sur la surface supérieure dudit substrat;

- recouvrir le substrat partiellement gélifié d'un gaz inerte et à exposer ledit substrat à une source de lumière ultraviolette au mercure à basse pression pour gélifier la surface supérieure dudit substrat et provoquer le développement d'une texture de surface souhaitée ; et

- exposer le substrat gélifié à une forte lumière ultraviolette pour effectuer un durcissement final et fixer essentiellement la texture de surface.

Dans un second mode de réalisation, la présente invention se rapporte à un substrat durci aux ultraviolets ayant une texture de surface fixée, ledit substrat étant

obtenu :

- en exposant un substrat durcissable aux ultraviolets ayant une épaisseur de pas moins d'environ 0,051 mm (2 mils), à une source de lumière ultraviolette qui émet
5 une longueur d'onde d'environ 3000 à environ 4200 angströms pendant une période de temps qui forcera la partie inférieure dudit substrat à se gélifier, mais qui n'aura essentiellement pas d'effet sur la surface supérieure dudit substrat;

10 - en recouvrant le substrat partiellement gélifié d'un gaz inerte et en exposant ledit substrat à une source de lumière ultraviolette au mercure à basse pression pour gélifier la surface supérieure dudit substrat et provoquer le développement d'une texture de surface souhaitée ; et

15 - en exposant le substrat gélifié à une source de forte lumière ultraviolette pour effectuer un durcissement final et fixer essentiellement la texture de surface.

L'art antérieur le plus ancien se rapportant aux processus de durcissement aux ultraviolets utilisant une forte lumière ultraviolette a révélé des procédés comprenant le recouvrement total d'une surface durcissable aux ultraviolets par un gaz inerte dans une tentative pour protéger la surface de l'oxygène. Cependant, on a appris sub-
20 séquemment que le fait de prévoir une atmosphère inerte était nécessaire uniquement jusqu'à ce que la surface du substrat ait durci, point auquel la surface elle-même
25 forme une barrière contre l'oxygène. Ce processus présente cependant des inconvénients définis, parce que le revêtement de surface rétrécit de façon importante pendant le procédé de durcissement et la fluidité de substrat non durci sous-
30 jacent permet à la surface de prendre un contour tenant compte des contraintes induites par le durcissement de la couche de surface. On a rencontré de grandes difficultés dans l'industrie des revêtements de sols, en particulier, pour surmonter cet effet néfaste.

35 Parmi les solutions qui ont été proposées, il y a

l'utilisation d'une lumière à une longueur d'onde intermédiaire, comme cela est enseigné dans le brevet des Etats Unis d'Amérique 3 840 448 mentionné ci-dessus. La source de lumière est conventionnellement une lampe à mercure à basse pression, couramment appelée une lampe microbicide, ayant une intensité de 1,18 Watt par cm (3 Watts par pouce) ou moins, qui émet principalement de la lumière à une longueur d'onde d'environ 2540 angströms. Ces lampes sont usuellement utilisées en combinaison avec une couverture d'azote pour gélifier ou "recouvrir d'une peau" la surface d'un substrat durcissable aux ultraviolets. Cependant, la lumière ne pénètre pas le substrat d'une façon importante, parce que le substrat lui-même agit comme un filtre pour la lumière à cette longueur d'onde. En conséquence, il faut un fort rayonnement pour obtenir le durcissement final.

Le processus est efficace pour des revêtements minces (c'est-à-dire des revêtements ayant une épaisseur d'environ 0,025 mm - 1 mil -) ; cependant, lorsqu'on utilise des revêtements épais (par exemple des revêtements de 0,051 à 0,381 mm - 2 à 15 mils -), il se produit fréquemment un plissement grossier. Ainsi, on recherche depuis longtemps un procédé pour contrôler de façon appropriée et prévisible le plissement de surface des substrats durcissables aux ultraviolets.

De façon surprenante, on a découvert que l'utilisation d'une lumière de grande longueur d'onde, de très faible intensité pour pré-gélifier la couche inférieure d'un revêtement relativement épais d'un matériau durcissable aux ultraviolets, produisait une stabilisation apparente de la structure durcissable aux ultraviolets. Ensuite, lorsque la surface supérieure, qui n'est pas affectée par la lumière à la grande longueur d'onde, est couverte d'une atmosphère inerte et est soumise à des lampes microbicides de texture, un durcissement de surface s'effectue dans lequel la texture de surface peut être contrôlée avec beaucoup de soins. En

conséquence, lorsqu'un durcissement final est effectué en exposant le substrat à une forte lumière ultraviolette d'une façon bien connue, il ne se produit aucun autre changement de la texture de surface et la texture existante est essentiellement fixée.

La lumière de forte longueur d'onde de la présente invention aura une longueur d'onde d'environ 3000 à environ 4200 angströms, mais, de préférence, d'environ 3300 à environ 3600 angströms, à une intensité ne dépassant pas environ 0,39 - 0,79 watt par cm (1 - 2 watts par pouce). La lumière à cette longueur d'onde et à cette intensité n'est pas filtrée par le substrat; cependant, à l'air, elle n'est pas suffisamment forte pour surmonter l'inhibition de l'oxygène de façon à provoquer une gélification de la surface. Par conséquent, la surface reste humide tandis qu'une gélification interne se produit. Des résultats particulièrement satisfaisants ont été obtenus en utilisant des lampes bleues "Sylvania F-20T12-BLB" qui émettent principalement un rayonnement à une longueur d'onde d'environ 3560 angströms. Des lampes microbicides conventionnelles et des lampes fortes (mercure à pression moyenne) sont utilisées respectivement pour les deux dernières étapes du procédé.

Pour la mise en oeuvre de la présente invention, on fait passer un substrat durcissable aux ultraviolets en dessous d'un banc de lumières de grande longueur d'onde et de faible intensité pour obtenir une gélification des régions inférieures du substrat sans sensiblement affecter la surface. Le temps de résidence sous les lumières peut varier selon un certain nombre de paramètres comprenant le nombre de lampes, leur longueur d'onde et leur intensité, la distance entre les lampes et le substrat, et la nature du substrat. Cependant, lorsque l'on utilise un banc de lumières comprenant dix des lampes "Sylvania" ci-dessus décrites, des temps de résidence d'environ 4 à environ 25 secondes se sont révélés satisfaisants, pour durcir les régions inférieures d'un substrat ayant environ 0,152 mm (6 mils) d'épaisseur. Néanmoins,

la déposante souhaite faire remarquer que des revêtements sensiblement plus épais peuvent également être traités de façon appropriée selon la présente invention. Ainsi, des revêtements de 0,076 à 0,381 mm (3-15 mils) et, de préférence, de 0,102 à 0,254 mm (4-10 mils) d'épaisseur peuvent être durcis selon ce qui est enseigné ici.

Pour le second stade du procédé, le substrat partiellement durci est couvert d'un gaz inerte comme de l'azote et est irradié par des lampes microbicides conventionnelles pour gélifier la surface et produire la texture souhaitée. Bien que la déposante ne souhaite être liée par une quelconque théorie de fonctionnement, il semble que la formation de la texture de surface résulte d'un changement de volume tandis que la pellicule de surface du substrat se convertit d'un liquide à un solide (gel). Comme avec les lampes de grande longueur d'onde, le temps d'exposition variera selon un certain nombre de paramètres, comme l'intensité de la lampe, le nombre de lampes, et analogues. Des résultats satisfaisants ont été obtenus en utilisant un banc de douze lampes "General Electric 615T8" pendant des temps de résidence compris entre environ 4 et environ 25 secondes.

A l'étape finale du procédé, la structure gélifiée ayant la texture de surface souhaitée est exposée à une lumière ultraviolette de haute intensité pour effectuer un durcissement final et fixer, d'une façon permanente, les caractéristiques de surface. Il faut cependant noter que si un trop long temps s'écoule entre l'exposition aux lampes microbicides et le durcissement final, la structure peut s'ajuster d'elle-même dans l'intervalle pour diminuer ou éliminer la texture formée. En conséquence, si l'on souhaite une formation d'une texture, cet ajustement ne doit pas pouvoir se produire.

En gardant à l'esprit le procédé qui précède, on peut voir que la production d'une texture de surface peut être modifiée d'un certain nombre de façons. Cependant, la

façon tout à fait préférée consiste à faire varier les temps relatifs d'exposition des substrats aux lampes de grande longueur d'onde et aux lampes microbicides. Ainsi, si l'on souhaite un plissement grossier de surface, une exposition plus courte à la lumière de grande longueur d'onde sera requise, tandis que si l'on souhaite une texture fine de surface, une exposition plus longue à la lumière de grande longueur d'onde sera requise.

Pour mieux faire comprendre l'objet de la présente invention, on va décrire ci-après des exemples de mise en oeuvre, ceux-ci étant donnés à titre purement illustratif et non limitatif.

Exemple 1

Un substrat vinylique solide a été enduit d'une couche de 0,127-0,152 mm (5-6 mils) d'une composition de revêtement d'uréthane-acrylate. La préparation de cette composition est indiquée dans l'exemple 1 du brevet des Etats Unis d'Amérique n° 4 289 798, qui est incorporé ici par référence.

On a fait passer le substrat enduit en-dessous d'une série des sources de rayonnement suivantes à une vitesse de 183 cm (6 pieds) par minute. La première source de rayonnement comprenait un banc de dix lampes bleues "Sylvania F-20T12-BLB". Ces lampes émettent des longueurs d'onde entre 3000 et 4200 angströms, avec une émission de pic à 3560 angströms, à une intensité de 0,39 watt par cm. (1 watt par pouce). Une exposition à ce rayonnement pendant 22 secondes a provoqué une prégélification de la partie inférieure du revêtement durcissable aux ultraviolets.

Dans le second stade du procédé de durcissement, le substrat partiellement gélifié a été couvert d'azote et on l'a fait passer en-dessous d'un banc de douze lampes microbicides "GE 615T8", émettant une longueur d'onde d'environ 2540 angströms et qui ont également une intensité de 0,39 watt par cm (1 watt par pouce). L'exposition à ce second stade de de traitement pendant 22 secondes a donné une gélification

de la surface supérieure du revêtement.

L'étape finale du procédé de durcissement comprend une exposition conventionnelle du substrat gélifié à une source de lumière ultraviolette de forte intensité (118,11 watts par cm -300 watts par pouce-) par des moyens bien connus dans la technique avec, pour résultat, un durcissement complet du produit.

Les résultats obtenus en utilisant cette séquence d'étapes ont pu être modifiés selon le temps de résidence du substrat sous la lumière de forte longueur d'onde. Ainsi, si le substrat n'est que rapidement exposé au rayonnement de forte longueur d'onde, on obtient considérablement plus de plissement de surface que si le substrat est exposé pendant une plus longue période de temps à ce rayonnement. On a cependant noté que le même effet ne pouvait être obtenu de façon appropriée en limitant le nombre de lumières à la grande longueur d'onde. Par exemple, en utilisant cinq lumières plutôt que dix lumières "Sylvania", cela a pour résultat une gélification non satisfaisante du substrat. Inversement, une limitation du nombre de lampes microbicides n'a pas le même effet néfaste, probablement parce que seule la pellicule de surface est gélifiée par exposition à ces lampes. Ainsi, l'on n'obtient que des changements mineurs de texture en réduisant le nombre de lampes microbicides de 12 à 6.

Exemple 2

Un papier décollable conventionnel a été enduit du revêtement durcissable aux ultraviolets décrit à l'exemple 1 et le revêtement a été durci comme on l'a décrit à cet exemple, à l'exception que l'on a utilisé 6 lampes microbicides. L'on n'a noté aucune différence dans les résultats, ce qui suggère que la nature de la surface de support n'a pas d'importance pour le durcissement du revêtement durcissable aux ultraviolets.

Exemple 3

Un carreau de sol a été enduit du matériau de revêtement décrit à l'exemple 1 et l'on a soumis le carreau revêtu au procédé décrit à l'exemple 1 en utilisant une vitesse du convoyeur de 6,1 à 9,1 m (20-30 pieds) par minute. A cette vitesse, le substrat a un temps de résidence de 4,5 secondes sous chaque banc de lampes. On a utilisé douze lampes microbicides pendant cette expérience. Comme précédemment, l'on a pu contrôler le plissement de surface par la durée de l'exposition du substrat au rayonnement de grande longueur d'onde.

Exemple 4

On a répété le procédé de l'exemple 1 en utilisant une surface de support vinylique solide et une encre d'impression durcissable aux ultraviolets (revêtement "Borden 119 POG-LUV") comprenant de l'uréthane acrylaté, de la N-vinylpyrrolidone et de l'éthoxyacrylate d'éthoxéthyle et ayant une viscosité de 1000 cps. Les mêmes résultats ont été obtenus pour cette encre d'impression durcissable aux ultraviolets que ceux obtenus pour le revêtement durcissable aux ultraviolets utilisé aux exemples 1 à 3.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour contrôler avec précision la texture de surface de substrats durcissables aux ultraviolets, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes consistant à :
- 5 - exposer un substrat durcissable aux ultraviolets ayant une épaisseur de pas moins d'environ 0,051mm (2 mils) à une source de lumière ultraviolette qui émet une longueur d'onde d'environ 3000 à environ 4200 angströms pendant une période de temps qui forcera la partie inférieure dudit
- 10 substrat à se gélifier, mais qui n'aura sensiblement pas d'effet sur la surface supérieure dudit substrat ;
- couvrir le substrat partiellement gélifié d'un gaz inerte et exposer ledit substrat à une source de lumière ultraviolette au mercure à basse pression pour gélifier la
- 15 surface supérieure dudit substrat et provoquer le développement d'une texture de surface souhaitée ; et
- exposer le substrat gélifié à une source de forte lumière ultraviolette pour effectuer un durcissement final et fixer essentiellement la texture de surface.
- 20 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la source de lumière de grande longueur d'onde émet principalement entre 3300 et 3600 angströms.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la source de lumière de grande longueur d'onde
- 25 émet à environ 3560 angströms à une intensité d'environ 0,39 watt par cm (1 watt par pouce).
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le substrat a une épaisseur d'environ 0,076 à environ 0,381 mm (3-15 mils).
- 30 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le substrat précité a une épaisseur d'environ 0,102 à environ 0,254 mm (4-10 mils).
6. Substrat durci aux ultraviolets ayant une texture de surface fixée, caractérisé par le fait qu'il est obtenu
- 35 par le procédé consistant à :

- exposer un substrat durcissable aux ultraviolets ayant une épaisseur de pas moins d'environ 0,051 mm (2 mils) à une source de lumière ultraviolette qui émet une longueur d'onde d'environ 3000 à environ 4200 angströms pendant une période de temps qui forcera la partie inférieure dudit substrat à se gélifier, mais qui n'aura sensiblement pas d'effet sur la surface supérieure dudit substrat ;
- 5
- couvrir le substrat partiellement gélifié d'un gaz inerte et exposer ledit substrat à une source de lumière ultraviolette au mercure à basse pression pour gélifier la surface supérieure dudit substrat et provoquer le développement d'une texture de surface souhaitée ; et
- 10
- exposer le substrat gélifié à une source de forte lumière ultraviolette pour effectuer un durcissement final et fixer essentiellement la texture de surface.
- 15
7. Substrat selon la revendication 6, caractérisé par le fait que la source de lumière de grande longueur d'onde émet principalement entre 3300 et 3600 angströms.
8. Substrat selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la source de lumière de grande longueur d'onde émet à environ 3560 angströms à une intensité d'environ 0,39 watt par cm (1 watt par pouce).
- 20
9. Substrat selon l'une des revendications 6 à 8, caractérisé par le fait que le substrat exposé aux ultraviolets a une épaisseur d'environ 0,076 à environ 0,381mm (3-15 mils).
- 25
10. Substrat selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le substrat exposé aux ultraviolets a une épaisseur d'environ 0,102 à environ 0,254 mm (4-10 mils).

30

35