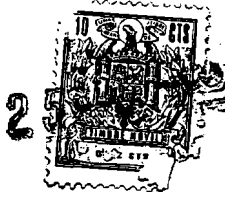


325831

P.- 31.836
Nº 88662
Case 639 WMP



325831

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Abril de 1966, con el nº 325.831

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CONGOLEUM-NAIRN INC. entidad norteamericana,
establecida en 195 Belgrove Drive, Kearny, Nueva Jersey,
Estados Unidos de América.

por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR UN PRODUCTO DE
ESPUMA CELULAR"

Esta invención se refiere a productos de es-
puma celular, y particularmente a métodos para producir
productos de espuma celular que tienen una superficie en-
tretejida, y a los productos así producidos.

5

Las láminas de composición resinosa han en-
contrado un uso muy extendido como recubrimientos decora-
tivos y resistentes al desgaste para una amplia gama de
productos. Tales láminas se emplean ampliamente, por ejem-
plo, como recubrimiento de paredes, de suelo, de mesa, cu-
biertas para libros, materiales textiles para su empleo

10



como tapicería, vestidos e interiores de automóviles, y usos similares. En muchos casos, las láminas de composición resinosa se aplican o se forman sobre soportes tales como material textil, papel, fieltro, metales, madera y productos similares. Estos materiales de soporte tienen muchas finalidades, siendo las más comunes una mayor resistencia, duración, y fácil aceptación de adhesivos para unir fuertemente el producto a varias superficies. En la práctica corriente se gofra o estampa la superficie de tales láminas para dar un aspecto más decorativo, y, en muchos casos, mayor utilidad. Típicos de este tipo de estampaciones son aquellas que imitan el cuero o las telas entretejidas, como los generos de hilo. En algunos casos las zonas estampadas se rellenan con tinta pigmentada por medio de técnicas conocidas por "impresión sin calandrado" o "impresión en los huecos". También se han impreso dibujos sobre la superficie de láminas de composición resinosa, y, en muchos casos, los dibujos se han protegido por medio de la aplicación de un recubrimiento transparente o translúcido.

La introducción de composiciones resinosas celulares ha llevado a su incorporación en productos tales como los señalados anteriormente, bien solas o en combinación con capas superficiales protectoras contra el desgaste de composición resinosa no celular, y/o con tejidos o velos de trama de soporte. La lámina de espuma celular dá al producto varias ventajas, según el tipo de espuma celular. Las ventajas más ampliamente utilizadas son una elasticidad elevada y buen tacto, o cuerpo.

El estampado de las láminas de composición

325837



resinosa se lleva a cabo convencionalmente con una placa o rodillo estampador que se ha grabado o tratado de otro modo, para crear el dibujo deseado en alto relieve sobre su superficie. La lámina o superficie de estampado se calienta, y el dibujo se reproduce por aplicación de presión sobre la lámina reblandecida por el calor. En algunos casos, la lámina de composición resinosa se forma también en la misma operación que el estampado, por ejemplo por colada de una composición de recubrimiento.

Se han sugerido varios procedimientos para fabricar productos de espuma celular con una superficie estampada o configurada, sin utilizar rodillos estampadores. Los rodillos estampadores son caros de producir, y cuando se combinan con una operación de impresión por relleno de huecos son de difícil control. En algunos casos se requiere imprimir un dibujo y después estampar en coincidencia con el dibujo. Tal operación requiere un equipo muy complejo. Los métodos propuestos hasta ahora en los que no se utilizan rodillos estampadores han sido de difícil y cara adaptación a las operaciones comerciales.

La invención permite la producción de un producto que tiene superficies estampadas que están en perfecta coincidencia con un dibujo impreso. Además, la invención hace posible el empleo de cualquier tipo de aparato impresor, tal como una máquina estampadora, eliminando así la necesidad de los rodillos estampadores, que son caros, y del equipo auxiliar para los mismos. Además, permite el estampado de una superficie sin ejercer presión sobre la superficie. El número de productos que puede fabricarse por medio de este procedimiento es prácticamente ilimitado. Puede emplearse para fabricar recubrimientos para su

325831



los, paredes y techos, materiales para cortinajes, tapice-
ría y confección, tiendas de campaña y similares, y, de
hecho, en cualquier empleo de las láminas de plástico.

Puede adaptarse fácilmente para decorar cualquier superfi-
5 cie sobre la que pueden aplicarse composiciones espumantes,
tales como interiores de automóviles, cajas y cartón de em-
balaje, cubiertas de libros, mapas, indicadores de carrete-
ras, y usos similares.

Según la invención, se proporciona un produc-
10 to de espuma celular que tiene una superficie configurada,
que comprende una capa de espuma resinosa celular que con-
tiene el producto de descomposición de un agente químico
de expansión, y que tiene, sobre zonas de su superficie,
un inhibidor de dicho agente de expansión, que altera sus
15 tancialmente su temperatura de descomposición, estando di-
chas zonas a diferente nivel que las zonas restantes de
dicha superficie.

De acuerdo también con la invención, se pro-
porciona un procedimiento para producir un producto de es-
20 puma celular que tiene una superficie configurada, que com-
prende incorporar un agente de expansión a una composición
resinosa espumable, y subsiguientemente calentar la compo-
sición hasta una temperatura a la que se descompone el agen-
te de expansión, para formar una capa celular, caracteriza-
25 do por producir dicha capa celular con partes de la super-
ficie de dicha capa a un nivel que contrasta con el nivel
de la superficie de las porciones restantes de dicha capa,
aplicando a dichas porciones de la superficie, antes de di-
cho calentamiento, un inhibidor que altera sustancialmente
30 la temperatura de descomposición del agente de expansión

325831



con el que se pone en contacto.

La invención proporciona también un procedimiento para producir un producto de composición resinosa de espuma celular que tiene una superficie configurada o estampada, formando, con una forma deseada, una composición resinosa que contiene un agente de expansión y un catalizador metálico que hace descender sustancialmente la temperatura de descomposición del agente de expansión, aplicando un agente formador de quelatos metálicos a la superficie de la composición espumable en el dibujo requerido, calentar la composición para hacer que el agente formador de quelatos se difunda en la composición y forme un complejo de quelato con el metal del catalizador en la zona de su aplicación, y calentar después para descomponer selectivamente el agente de expansión catalizado, sin descomponer el agente de expansión en las zonas en las que el catalizador ha formado el quelato.

La invención también proporciona una composición para ser aplicada a una composición resinosa espumable que contiene un agente de expansión, para producir una superficie configurada sobre dicha composición resinosa al descomponerse dicho agente de expansión, que comprende un inhibidor que altera sustancialmente la temperatura de descomposición del agente de expansión en la zona en que se pone en contacto con él, y un vehículo para el mismo.

Los resultados obtenidos por medio de esta invención son muy inesperados, ya que no hubiera podido suponerse que un agente impreso o aplicado sobre la superficie de una composición espumable tuviese efecto alguno so

325831



bre la temperatura de descomposición del agente químico de expansión presente en la composición. El único efecto relacionado conocido es el de ciertos estabilizantes metálicos, tales como el fosfito dibásico de plomo, que reducen la temperatura de descomposición de los agentes de expansión. La razón de la eficacia de la invención no se comprende. Parece, sin embargo, que al menos una parte del inhibidor es soluble en la composición espumable, y, por lo tanto, durante el calentamiento pasa a la composición espumable para alterar la temperatura de descomposición del agente de expansión con el que se pone en contacto.

La invención se comprenderá mejor con ayuda de la siguiente descripción detallada de varias realizaciones de la invención, al leerla en relación con los dibujos, en los que:

La figura 1 es una representación esquemática de un método de producir una lámina según la invención; las figuras 2 a 5 son vistas en sección transversal a escala ampliada del producto en varios momentos de su fabricación, tal y como se muestra en la figura 1; el tamaño relativo de las distintas capas no está en proporción.

La figura 6 es una vista aumentada en sección transversal del producto, sin haber proporción entre las diferentes capas, con fines ilustrativos.

La figura 7 es una sección transversal a escala ampliada de un producto acabado mostrando la diferencia en el tamaño de las células de la composición celular, tal y como se muestra en una realización de la invención. La descomposición del agente de expansión es incompleta en

325831



las zonas deprimidas en comparación con las demás zonas.

La figura 8 es una vista en planta del producto acabado de la figura 6.

5 La figura 9 es una vista aumentada en sección transversal de otro tipo de producto formado según la invención, en el que se aplicó una capa de composición no espumable sobre la composición espumable, y el inhibidor se aplicó a la superficie de la composición no espumable, y

10 Las figuras 10 a 13 son vistas en sección transversal a escala ampliada de varias etapas de un procedimiento alternativo para preparar un producto según la invención.

15 Haciendo referencia a los dibujos, un tejido, tal como una lámina de fieltro 11, se coloca sobre un aparato transportador, como por ejemplo una correa continua 22. Se aplica una primera capa 24 de composición resinosa 25, que contiene un agente químico de expansión, a la superficie superior de la base 11 por cualquier medio
20 adecuado, tal como un recubridor de rodillos inversos, una cuchilla dosificadora o un aparato de recubrimiento similar. Si se emplea una cuchilla dosificadora 26, se mantiene un depósito de composición resinosa 25 detrás de la cuchilla, lo que permite una aplicación uniforme de la composición que ha de aplicarse a la superficie del fieltro.
25 La base 27 recubierta se hace pasar después a través de una unidad de calentamiento, indicada por 30 de un modo genérico, que puede ser cualquier medio convencional de calentamiento, tal como una batería de lámparas de calentamiento
30 por rayos infrarrojos 31. La unidad de calentamiento pro-

325831



porciona calor suficiente para gelificar al menos parcial-
mente la capa de resina termoplástica. La capa 35 gelifi-
cada se hace pasar después a una unidad de impresión, in-
dicada por 40 de modo genérico, y que puede ser cualquier
5 medio convencional de impresión, tal como un aparato de
serigrafía, una impresora de lecho plano como la que se
emplea extensamente en la industria de la pavimentación de
superficies lisas, o una prensa grabadora convencional,
que tiene cilindros 41, 42, 50 y 51, que están grabados
10 químicamente de modo que impriman un dibujo con una tinta
adecuada sobre la superficie de la lámina gelificada. Los
cilindros recogen las composiciones de tinta de impresión
43, 44, 52 y 53 sobre sus superficies grabadas, y aplican
la composición de impresión sobre la superficie de la ca-
15 pa gelificada 35. Los cilindros impresores grabados quí-
micamente tienen las zonas grabadas sustancialmente aumen-
tadas en el dibujo, con fines de ilustración. La composi-
ción de impresión se seca de modo convencional en la im-
presora. Una o más de las composiciones de tintas de im-
20 presión contienen el inhibidor del agente de expansión.
En esta ilustración las tintas 43 y 52, y, por lo tanto,
las porciones 45 y 46 del dibujo, contienen el inhibidor
del agente de expansión. El depósito 46 de tinta contie-
ne una concentración de inhibidor inferior a la del depó-
25 sito 45 de tinta. Después se aplica una segunda capa 56
de composición resinosa sobre la superficie impresa, por
cualquier medio convencional de aplicación, tal como una
cuchilla dosificadora 57, que suministra la composición
desde un depósito 58 que se mantiene detrás de la cuchi-
30 lla dosificadora. Esta segunda capa 56 puede ser trans-

325831

25



parente, translúcida u opaca pigmentada. Las tintas no serán visibles, si la capa es opaca, desde la superficie del producto, y, por lo tanto, las tintas pigmentadas están limitadas a aquellos productos en los que serían visibles. Después de aplicar la segunda capa 56, la estructura compuesta se hace pasar después a través de una unidad de calentamiento, indicada por 70 de un modo genérico. La unidad de calentamiento puede ser cualquier aparato de calentamiento, tal como una estufa de aire caliente o lámparas de calentamiento por rayos infrarrojos. Se prefiere disponer de una unidad de calentamiento que caliente ambas superficies de la lámina. La unidad de calentamiento eleva la temperatura de la composición de recubrimiento situada sobre la lámina base 11 hasta un valor suficientemente elevado para causar la descomposición del agente de expansión contenido en la primera capa 24, y para solvatar y fundir completamente las composiciones resinosas de ambas capas, 24 y 56. Después, el producto se hace pasar a través de una cámara de enfriamiento, indicada de modo genérico por 80, para enfriar el producto. Las zonas de espuma celular que están en contacto con las partes 54 y 55 del dibujo han alcanzado su máxima expansión. La espuma que está en contacto con la parte 46 del dibujo está espumada sólo parcialmente, y la parte de la capa 24 espumable que está en contacto con la parte 45 del dibujo no tiene sustancialmente estructura de espuma. Si el producto va a emplearse en zonas que no están sometidas a un desgaste sustancial, como por ejemplo en revestimientos de paredes, o para recubrimientos de inferior coste, la segunda capa puede omitirse enteramente. Como se ha indicado, la

325831

25



segunda capa de composición resinosa puede ser transparente si se imprime un dibujo sobre la primera capa, o puede ser opaca. El soporte puede permanecer como parte del producto, o puede ser separado del producto. Adicionalmente, el inhibidor del agente de expansión puede imprimirse, aplicarse de otro modo a la base, y aplicarse después sobre el inhibidor la composición espumable.

Como se ha indicado anteriormente en la Memoria, la invención también tiene en cuenta el empleo en la composición resinosa, con el agente de expansión, de un catalizador metálico que disminuye sustancialmente la temperatura de descomposición del agente de expansión, y de un agente formador de quelatos que, al calentar la composición, se difunde para formar un complejo de quelato con el metal del catalizador, de tal modo que el agente de expansión no se descompone en las zonas en las que el catalizador está formando un quelato. En esta realización de la invención, la capa 24 de composición resinosa 25 contiene un catalizador metálico juntamente con el agente de expansión. Las tintas 43 y 52 y las partes 45 y 46 del dibujo contienen el agente formador de quelatos. Al calentarla, la espuma que está en contacto con dichas porciones 45 y 46 tiene solamente una estructura parcial de espuma, o no tiene sustancialmente ninguna estructura de espuma.

En la figura 9 se muestra la sección transversal de otra forma de un producto. En esta modificación, la composición 24a espumable se aplica a la base y se gelifica por calentamiento, como se ha descrito anteriormente. La composición resinosa 66 que no contiene ningún agente de expansión se aplica después sobre la superficie de

325831

25



la capa gelificada, y se calienta para gelificar la segunda capa. A la superficie de la segunda lámina gelificada se aplica después en varias concentraciones, como 61, 62, 63, 64 y 65, una composición que contiene el inhibidor.

5 La lámina compuesta se calienta después para descomponer el agente de expansión y convertir la primera capa 24 en una composición de espuma celular 24a. La composición de espuma celular se ha espumado menos en las zonas 61, 62, 63, 64 y 65 que se han puesto en contacto con el inhibidor, dando al producto el aspecto de estar estampado.

10 En las figuras 10 a 13 se muestra otro procedimiento alternativo. En este procedimiento se imprime un papel desprendible delgado 71 con la composición de tinta 75, 76, 77 en cualquier dibujo que se desee. Después se aplica una capa 74 espumable sobre el dibujo impreso. La 15 capa espumable 74 puede ser una lámina preformada que contiene un agente de expansión, o una capa. La capa espumable se calienta después para descomponer el agente de expansión, para formar una capa 74a de espuma celular. La 20 capa tiene zonas deprimidas 78 y 79, de menor espesor de espuma. Después de enfriar el producto se separa el papel desprendible. La decoración impresa está muy aumentada tal y como se muestra en la figura 13, y en realidad parecería estar enrasada con la superficie del producto final. Este método es excelente para decorar artículos de 25 puma durante su fabricación. Este procedimiento es, por ejemplo, un método simple para fabricar productos que se emplean como material de pañería, haciendo innecesaria la gelificación preliminar de la composición resinosa para 30 permitir la impresión del inhibidor.



En el procedimiento de las figuras 1 a 8, la capa de composición resinosa no espumable puede aplicarse después de la descomposición del agente de expansión. De modo similar, puede aplicarse una capa protectora contra el desgaste en el procedimiento de las figuras 10 a 13, después de la descomposición del agente de expansión.

TEJIDO DE SOPORTE

El tejido de soporte utilizado depende en gran medida del producto que ha de fabricarse. Si el tejido de soporte ha de permanecer como parte del producto acabado, puede estar formado de una composición resinosa, una lámina afieltrada, materiales textiles tejidos o de punto, o materiales similares. Cualquiera de las composiciones resinosas termoplásticas o elastoméricas que pueden transformarse en una lámina, pueden emplearse para formar láminas de soporte para su empleo en la invención. Ejemplos típicos de las resinas que pueden mezclarse con plastificantes y cargas y extenderse en láminas, son las resinas tales como los copolímeros de butadieno-estireno, el cloropreno polimerizado, poli (cloruro de vinilo), poli (acetato de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo, y similares. En algunos casos, pueden aprovecharse las composiciones resinosas degradadas y de desperdicio transformándolas en láminas que pueden emplearse como láminas de soporte para fabricar productos según la invención.

Como se ha indicado, las láminas de soporte adecuadas incluyen también materiales textiles tejidos formados de fibras tales como algodón, lana, amianto y varias fibras sintéticas. Cuando se emplean materiales textiles

325831



tejidos de un modo suelto, como la arpillera, el material textil puede ser recubierto de una capa de apresto para impedir el paso de la composición de recubrimiento a través de los espacios situados entre las fibras, empleando las composiciones de apresto convencionales utilizadas en la industria textil, o una capa muy viscosa de la composición de recubrimiento que ha de ser aplicada. La capa puede secarse o endurecerse rápidamente antes de que atraviese el material textil.

10 Las láminas de celulosa fieltada o las láminas fibrosas minerales son particularmente útiles, según la invención, para fabricar productos para su empleo como recubrimientos de superficies, ya que son de bajo coste y son aún flexibles y resistentes. Las fuentes de celulosa pueden incluir algodón u otros trapos, pasta de madera, cajas de papel, o sus mezclas en cualquier proporción. El amianto es la fibra mineral más comúnmente empleada. Además de las fibras, pueden emplearse cargas tales como harina de madera. Una suspensión de material fibroso en agua se transforma en una lámina empleando cualquiera de las técnicas que se utilizan convencionalmente en la fabricación de papel. La formación de la lámina puede tener lugar, por ejemplo, sobre un Fourdrinier o una máquina de cilindros formadora de láminas. Después se seca la lámina fibrosa así preparada. Además de la celulosa y de las fibras minerales, pueden emplearse otras fibras, incluyendo las fibras de origen sintético y animal. Una lámina fibrosa fieltada, tal como se produce por medio de las técnicas convencionales de formación de láminas, no es usualmente satisfactoria, si va a permanecer como parte

15

20

25

30



del producto, sin una sustancia impregnante resistente al agua y reforzante, a causa de la poca resistencia mecánica y al agua.

La sustancia impregnadora particular elegida no solamente ha de ser capaz de dar resistencia mecánica y resistencia al agua a la lámina, sino que ha de cumplir también otros requerimientos en cuanto a su comportamiento físico y químico a temperaturas altas. Las composiciones de recubrimiento aplicadas al soporte, utilizando las composiciones preferidas de la invención, han de calentarse hasta temperaturas de desde 150°C a 205°C, para fundir la resina y/o expandir la composición a una espuma celular. Así, la sustancia impregnadora elegida ha de ser relativamente estable a estas temperaturas. La sustancia impregnadora ha de estar también sustancialmente desprovista de cualquier componente que sea volátil a estas temperaturas, y no ha de reblandecerse hasta un grado tal que exude de la lámina. Además, la sustancia impregnadora no ha de estar sometida a alteraciones químicas perjudiciales apreciables, tales como la oxidación.

Las sustancias impregnadoras adecuadas incluyen las resinas vinílicas, tales como los polímeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo. Son particularmente adecuados los copolímeros de acetato de vinilo y de cloruro de vinilo, o estos monómeros copolimerizados con otros monómeros copolimerizables con ellos. También son adecuados los ácidos acrílicos y metacrílicos polimerizados, los ésteres y sus derivados polimerizados, el polietileno, poliestireno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero de butadieno-acrilonitrilo, cloropreno polimerizado, y po-



límeros sintéticos similares del tipo del caucho, caucho natural y similares. También pueden emplearse como sustancias impregnadoras las resinas termoestables, que bajo la influencia del calor curan por polimerización y/o reticulación con la celulosa. También son útiles las resinas tales como las resinas fenólicas, los poliésteres, las oleoresinas tales como los aceites secantes y semisecantes curados y similares, los isocianatos y los poliuretanos, y materiales similares.

10 Estas resinas pueden incorporarse a la lámina fibrosa fielturada por impregnación de la lámina con una emulsión o disolución de la resina, seguida de un secado de la lámina para separar el disolvente. Alternativamente, la resina puede añadirse en partículas finas a la fuente de las fibras antes de la formación de la lámina, bien como partículas sólidas de resina o en forma de una emulsión en agua u otro vehículo emulsificante.

20 Algunas veces, y particularmente cuando la base es una lámina de fieltro, es deseable aplicar una capa de apresto antes de la aplicación de la primera capa. La capa de apresto actúa como capa protectora para impedir la emigración a la capa de la sustancia impregnadora del fieltro. Además, la capa de apresto sirve para proporcionar una buena adhesión entre la lámina base y la primera capa. La capa de apresto se aplica preferiblemente en forma de una emulsión acuosa de una resina adecuada, aunque puede aplicarse en forma de un plastisol o similar. Se ha comprobado que las resinas acrílicas y los polímeros de cloruro de vinilo son particularmente útiles para este fin.

30 Si el soporte ha de separarse del producto

325831



final, es preferible un papel desprendible. Este papel tiene, convencionalmente, una capa sobre su superficie para permitir que la lámina de plástico se desprenda fácilmente del papel. Las capas que se emplean típicamente son de arcilla, de composiciones de siliconas, alcohol polivinílico, y composiciones especiales similares, muy conocidas en la técnica.

COMPOSICIONES RESINOSAS

De acuerdo con la invención, se aplica a la base una composición resinosa espumable y, en algunos casos, se emplea una segunda capa de composición resinosa no espumable. El aglomerante resinoso es preferiblemente uno que se fusiona o funde por aplicación de calor, formando una película continua.

La composición espumable es preferiblemente una dispersión de resina en un medio. El medio de dispersión puede ser el agua en el caso de un látex acuoso, un disolvente orgánico en el caso de un organosol, o un plastificante en el de un plastisol. Los mejores resultados se han obtenido con una dispersión de resina en un plastificante, que convencionalmente se denomina un plastisol. Un plastisol tiene una fluidez apreciable a la temperatura ambiente normal, pero por medio del calor se convierte en una masa termoplástica fundida, flexible y tenaz. Este resultado final se lleva a cabo por el procedimiento de fusión en el que la resina llega a plastificarse y solvatare por completo por el plastificante. Se prefieren los plastisoles porque no es necesario eliminar volúmenes grandes de vehículo, cosa que es necesaria con un latex o un organosol.

Las resinas preferidas y más ampliamente usa

325831



das para recubrimientos de superficies son los polímeros de cloruro de vinilo. Los polímeros de cloruro de vinilo pueden ser, bien homopolímeros simples, no mixtos, de cloruro de vinilo, o sus copolímeros, terpolímeros o similares, en los que la estructura polimérica esencial del poli (cloruro de vinilo) está entremezclada a intervalos con los residuos de otros compuestos etilénicamente no saturados polimerizados con él. Las propiedades esenciales de la estructura polimérica del poli (cloruro de vinilo) se conservan si no se copolimeriza en ella más de aproximadamente 40 por ciento del comonomero extraño. Aunque se prefieren estas resinas de cloruro de vinilo, como es evidente, las composiciones pueden estar formadas de cualquier resina que pueda gelificarse y espumarse, y no se pretende limitar la invención a ninguna resina o grupo de resinas particular, ya que los concedores de la técnica podrán emplear muchos otros tipos y grupos de resinas.

Las resinas adaptables para su empleo en la formulación de plastisoles vinílicos se conocen comúnmente como resinas de grado o calidad para dispersión. Tales resinas pueden suministrarse con tamaños de partículas de desde 0'02 a aproximadamente 2 micrones, en contraste con las resinas vinílicas de grado de calandrado, que están disponibles en tamaños de partículas que llegan hasta 35 micrones. Las resinas de grado de dispersión son generalmente de peso molecular superior a las resinas de grado de calandrado, y tienen las superficies de las partículas de una naturaleza dura y córnea. Los polímeros de cloruro de vinilo que tienen viscosidades específicas superiores a aproximadamente 0,25, y preferiblemente entre 0,30 y 0,70, me-



didadas en una disolución de 0,4 g. de resina en 100 ml. de nitrobenzono a 30°C, son particularmente efectivos. (ASTM D 1243-60, método B). En la determinación de viscosidades específicas, la muestra de resina disuelta en disolución de nitrobenzono mantenida a una temperatura de 30°C, se deja fluir entre dos señales calibradas en una pipeta, y se registra el tiempo requerido. Este tiempo se compara con el tiempo requerido para que una muestra de control de disolvente de nitrobenzono puro pase entre las dos mismas marcas, también a una temperatura de 30°C. La viscosidad específica se determina dividiendo el tiempo de paso de la muestra entre el tiempo de paso de la muestra de control, y restando una unidad a este cociente. La viscosidad específica es una medida efectiva del peso molecular relativo del polímero, siendo más alto el peso molecular cuanto más alta es la viscosidad específica.

En la formulación de composiciones de plastisoles para su empleo en la invención, la resina de tamaño fino de partículas se dispersa uniformemente en una masa de plastificante fluido. La fluidez de los plastisoles está influenciada en parte por la resina particular y los plastificantes seleccionados, pero también es una función de la relación de plastificante a resina. Los plastisoles se van haciendo menos fluidos a medida que se reduce la relación de plastificante a resina. Las composiciones de recubrimiento de plastisoles para su empleo en la invención contienen preferiblemente desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 150 partes de plastificante por cada 100 partes de resina, siendo particularmente efectivo un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 partes

325831

25



de plastificante por cada 100 partes de resina. La vis-
cosidad de las composiciones de plastisoles puede reducir
se también por medio de la adición de pequeñas cantidades
de un diluyente volátil, que no excedan de aproximadamente
5 10 partes por cada 100 partes de resina. Los diluyentes
útiles incluyen el benceno, el tolueno, la metil etil ce-
tona, disolventes petrolíferos tales como nafta para pin-
turas y barnices (de un intervalo de ebullición de 88°
135°C), y similares. Los organosoles para su empleo en
10 la invención contienen preferiblemente de aproximadamen-
te 20 a aproximadamente 55 partes de plastificante por 100
partes de resina, siendo particularmente preferida una con-
centración de aproximadamente 30 a 40 partes de plastifi-
cante por cada 100 partes de resina. La cantidad de disol-
15 vente utilizado depende en gran medida de la viscosidad más
adecuada de la capa para el aparato de recubrimiento utili-
zado.

La selección de plastificante es importante
para determinar la resistencia y la flexibilidad de la ca-
20 pa, y también para influir en la viscosidad y la estabili-
dad de la viscosidad de la composición, y en las caracte-
rísticas de formación de espuma de la composición espuma-
ble. Los ésteres de alcoholes de cadena recta y ramifica-
da con ácidos alifáticos dan baja viscosidad y buena esta-
25 bilidad de la viscosidad.

Los plastificantes de tipo aromático, tales
como los ésteres de alcoholes alifáticos y ácidos aromáti-
cos, o alcoholes aromáticos y ácidos alifáticos, o alcoh-
les aromáticos y ácidos aromáticos, son deseables porque
30 dan buenas características de formación de espuma a un plas

325831

23



tisol, aunque el empleo de plastificantes muy aromáticos es
tá limitado por su tendencia a producir plastisoles de ele
vada viscosidad. Pueden emplearse también otros tipos de
plastificantes, tales como los ésteres de ácidos inorgáni-
cos, incluyendo el fosfato de tricresilo, el fosfato de oc
tilo y difenilo y similares, los derivados alquídicos de
la colofonia, la parafina clorada, los condensados de hi-
drocarburos de alto peso molecular, y las sustancias simi-
lares. El plastificante o mezcla de plastificantes se eli-
ge de modo que produzca una composición de la viscosidad
y/o las características de formación de espuma deseadas.
Además, el plastificante ha de tener, preferiblemente, una
baja presión de vapor a las temperaturas que se requieren
para fundir la resina. Se ha comprobado que es particular-
mente satisfactoria una presión de vapor de dos milímetros
de mercurio o menos a 205°C.

A las composiciones de recubrimiento se incor-
poran usualmente cantidades muy pequeñas de estabilizantes,
para reducir los efectos de la degradación por la luz y el
calor. Los estabilizantes para la luz adecuados incluyen
el disalicilato de resorcinol, dibenzoato de resorcinol,
ftalato de fenilo, benzoato de fenilo, benzoato de o-tolui-
lo, eugenol, guayacol, o-nitrofenol, o-nitroanilina, sali-
cilato de trietilenglicol, y fosfatos orgánicos y otros com-
plejos de metales tales como el bario, cadmio, estroncio,
plomo, estaño y similares. Los estabilizantes adecuados
para el calor incluyen los sulfuros y sulfitos de aluminio,
plata, calcio, cadmio, magnesio, cerio, sodio, estroncio y
similares, glicerina, leucina, alanina, ácidos o- y p-ami-
nobenzoico y sulfanílico, hexametilenotetramina, radicales



de ácidos débiles, incluyendo oleatos, ricinoleatos, abie-
tatos, salicilatos y similares. Normalmente, las composi-
ciones contienen aproximadamente 0'5 a aproximadamente 5
partes de estabilizante por 100 partes de resina. En las
5 composiciones espumables el estabilizante puede influir en
la descomposición del agente de expansión. Algunos esta-
bilizantes actúan como un catalizador que hace que la des-
composición tenga lugar a una temperatura inferior.

Las composiciones de recubrimiento pueden
10 contener pigmentos, de acuerdo con el color particular de-
seado. Puede emplearse cualquiera de los pigmentos orgáni-
cos e inorgánicos conocidos en la técnica para las compo-
siciones de plásticos. Normalmente se emplean de aproxi-
madamente 0'5 a aproximadamente 5 partes de pigmento por ca-
15 da 100 partes de resina.

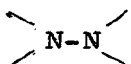
Las composiciones espumables contienen, ade-
más, una cantidad efectiva de agente de expansión. Cuanto
mayor es la cantidad de agente de expansión utilizada, den-
tro de unos límites prácticos, mayor es el grado de expan-
20 sión de la espuma. Pueden obtenerse fácilmente densidades
de espuma de desde 192 a aproximadamente 640 kilogramos por
metro cúbico. Estos resultados pueden conseguirse con des-
de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 partes de agente
de expansión por cada 100 partes de resina. Una proporción
25 de aproximadamente 2 a 10 partes de agente de expansión por
cada 100 partes de resina es particularmente efectiva para
la producción de espumas de una densidad que es la más desea-
ble para su empleo en la fabricación de recubrimientos para
suelos según la invención.

30 Como agentes de expansión se prefieren los com

325831



puestos orgánicos complejos que, cuando se calientan, se descomponen produciendo un gas inerte, y tienen residuos que son compatibles con la resina empleada en las composiciones. Tales materiales tienen la propiedad de descomponerse en un estrecho intervalo de temperaturas que es particularmente deseable para obtener una buena estructura de la espuma. Los compuestos que tienen los enlaces



y $-\text{N}=\text{N}-$ se descomponen a temperaturas elevadas, produciendo un gas inerte de alto contenido en nitrógeno.

10 Los compuestos típicos incluyen los compuestos nitrosos sustituidos ($\text{R}-\text{N}-\text{R}'$), las hidrazidas sustituidas



($\text{RSO}_2\text{NHNH}_2$), los compuestos azoicos sustituidos ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$),

las azidas de ácido ($\text{R}-\text{CON}_3$), los compuestos guanílicos

15 ($\text{NH}=\text{C}-\text{NH}_2$), y similares, en los que R y R' son grupos hidrocarbonados que contienen usualmente de uno a diez átomos de carbono. En la Tabla I se muestran agentes de expansión típicos con este intervalo de descomposición.

20

T A B L A I

<u>Agente de expansión</u>	<u>Temperatura de descomposición</u>
Azodicarbonamida ($\text{NH}_2-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{NH}_2$) <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \end{array}$ </div>	163-205°C
25 p,p'-oxibis (benceno sulfonil hidrazida)	149-171°C
p,p'-oxibis (benceno sulfonil semicarbazida)	199-218°C
Azobisisobutironitrilo	102-121°C
N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida)	88-104°C
Diazoaminobenceno	100-130°C

30

Otros agentes de expansión que pueden men-

325831

25



cionarse son el bicarbonato de aminoguanidina, p,p'-tiobis
(benceno sulfonhidrazida), p,p'-difenilmetano disulfonhi-
drazida, benceno m-disulfonhidrazida, benceno sulfonhidra-
zida, tereftalazida, benzazida, p-terc-butyl benzazida, ...
5 ftalazida, isoftalazida, 1,3-difeniltriaceno, azohexahidro
benzonitrilo.

Los agentes de expansión que se empleen en
la invención han de descomponerse en una proporción efec-
tiva a una temperatura inferior a la temperatura de des-
10 composición de la resina empleada. Los agentes de expan-
sión preferidos son aquellos que se descomponen a una tem-
peratura superior al punto elastomérico de la composición
de resina. Esto permite al menos una gelificación par-
15 cial de la capa espumable, de tal modo que puede imprimir
se un dibujo sobre su superficie. Como ejemplo, en el ca-
so de composiciones formuladas con los polímeros de cloru-
ro de vinilo preferidos, ha de emplearse un agente de ex-
pansión que se descomponga entre aproximadamente 149°C y
aproximadamente 232°C. La temperatura mínima de descompo-
20 sición inicial ha de ser lo suficientemente elevada para
que no tenga lugar ningún desprendimiento prematuro de gas
durante el mezclado de la composición, la operación de su
aplicación, y, cuando puedan aplicarse, las operaciones de
gelificación e impresión. En algunos casos puede emplear-
25 se una combinación de agentes de expansión. Es una prácti-
ca corriente el añadir catalizadores a las composiciones,
para acelerar la descomposición de los agentes de expan-
sión. Los catalizadores típicos son el fosfito dibásico
de plomo y el ftalato dibásico de plomo, que también ac-
30 túan como estabilizantes para la composición. Los catali

325831



zadores pueden ser muy efectivos para ampliar la diferencia entre la temperatura de descomposición del agente de expansión inhibido y el agente de expansión restante.

Una vez aplicada la composición formadora de espuma, puede calentarse para gelificar la composición, para dar una buena superficie de impresión para la aplicación del inhibidor. En esta Memoria y en las reivindicaciones, el término "gelificación" incluye tanto la solvatación parcial (al menos el punto elastomérico) como la solvatación completa de la resina o resinas con el plastificante (fundido). El calentamiento está limitado, en lo que respecta a tiempo y temperatura, para impedir la descomposición del agente de expansión en la composición. Cuando se emplea la composición preferida de poli (cloruro de vinilo), la temperatura de la composición se eleva preferiblemente a desde aproximadamente 116°C hasta aproximadamente 135°C. Generalmente, la temperatura de la estufa sería una temperatura ligeramente superior, para hacer que la composición alcance la temperatura deseada.

Aunque la composición espumable se describe como aplicada en forma de una capa a la base, es obvio que esta composición puede aplicarse también en forma de una lámina preformada, o bien la composición puede moldearse, extruirse, calandrarse o transformarse de otro modo en cualquier forma deseada, según el empleo final del producto.

La composición espumable se enfría, y el inhibidor del agente de expansión o agente formador de quelatos con el catalizador metálico, se aplica a la superficie de la composición gelificada según cualquier dibujo deseado. El inhibidor o agente formador de quelatos se

325831



aplica preferiblemente en un vehículo líquido, que permite un mejor control de la cantidad de inhibidor o agente formador de quelatos aplicado. Uno de los métodos más sencillos de aplicar la composición del inhibidor o agente formador de quelatos es emplear cualquiera de las técnicas convencionales de impresión, tal como la serigrafía, la impresión offset o la impresión por rotograbado directo. Como se ha indicado previamente, la composición del inhibidor o agente formador de quelatos puede ser transparente o pigmentada. Se formula convenientemente en la forma de una tinta de impresión. Tales composiciones contienen usualmente un vehículo para el pigmento, como una resina vinílica, y, en algunos casos, un plastificante de la resina, para dar buena adhesión a la superficie de impresión. El inhibidor del agente de expansión es un agente que impide enteramente la descomposición del agente de expansión, o al menos altera su temperatura de descomposición, en la zona de la composición espumable, encima o debajo de la cual se deposita. De manera similar, el agente de quelación, cuando se usa, formará total o al menos parcialmente, un complejo de quelato con el metal catalizador en la zona en que es depositado. Variando la concentración de inhibidor, o, como puede ocurrir, del agente formador de quelatos, el espesor de la capa aplicada, o su velocidad de penetración en la composición espumable puede controlarse el grado de supresión del agente de expansión para producir capas de espuma de varias alturas o espesores. Pueden obtenerse efectos de dibujos desusados si la composición gelificada se imprime con un dibujo de varios colores en el que solamente alguna de las composiciones de

325831



tinta contiene un inhibidor.

La elección de un inhibidor del agente de expansión, o agente formador de quelatos, depende de un gran número de factores. Los más críticos son el agente particular de expansión, el estabilizante y el plastificante presentes en la composición, y la temperatura de descomposición y de fusión de la resina. La adecuación de cualquier agente particular puede determinarse fácilmente por medio de un ensayo simple. La composición es pumable que se ensaya se aplica sobre una base, se calienta hasta que gelifique o hasta endurecer parcialmente la composición sin descomponer el agente de expansión. Después se aplican sobre la superficie de la capa gelificada líneas paralelas separadas de la tinta de ensayo a varias concentraciones, como por ejemplo con un contenido de 5, 20 y 50 por ciento del inhibidor. Después se calienta la muestra para fundir la composición y descomponer el agente de expansión. El efecto del inhibidor o agente formador de quelatos particular con la composición y condiciones particulares puede observarse fácilmente mirando un corte en sección transversal de la lámina. Como regla general, es deseable tener aproximadamente 14°C de diferencia entre la temperatura a la que se descompone el agente de expansión y la temperatura a la que se descompone el agente de expansión inhibido, o, en caso de emplear un catalizador metálico y un agente formador de quelatos, al menos una diferencia de 11°C entre la temperatura a la que se descompone el agente de expansión catalizado y la temperatura a la que se descompone la combinación de agente de expansión y catalizador quelatado. Si se emplea un



agente de expansión que se descompone a una temperatura inferior a la temperatura de gelificación de la composición, el inhibidor se aplica preferiblemente a la base, y la capa espumable se aplica después sobre el inhibidor. Alternativamente, el inhibidor puede aplicarse a la superficie de la capa viscosa antes de la gelificación.

Como se ha indicado anteriormente, la composición química de los agentes de expansión varía ampliamente, y, por lo tanto, variará el tipo de compuesto utilizado como inhibidor. Los compuestos que son particularmente efectivos como inhibidores para elevar las temperaturas de descomposición de los agentes de expansión que contienen el enlace $-N=N-$, tales como la azodicarbonamida, son los siguientes grupos:

1.- Ácidos orgánicos tales como el maleico, fumárico, adípico y ftálico. Como regla general, los ácidos más efectivos son los que tienen al menos dos grupos carboxilo, o al menos un grupo ácido y un grupo hidroxilo, y que contienen de 2 a 12 átomos de carbono.

2.- Halogenuros de ácidos orgánicos que contengan preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, y particularmente los cloruros.

3.- Los anhídridos de ácidos orgánicos, preferiblemente los que contienen de 2 a 20 átomos de carbono.

4.- Los alcoholes aromáticos polivalentes y las policetonas, que contengan preferiblemente dos grupos funcionales, y de 2 a 20 átomos de carbono.

5.- Las aminas cíclicas, y preferiblemente un anillo de 6 a 10 miembros, bien saturado o no saturado, que contengan de 3 a 12 átomos de carbono.

325831



En algunos casos puede obtenerse el efecto

opuesto, y el agente de expansión que se pone en contacto

con el inhibidor hará que tales zonas se eleven por encima del resto de la capa de espuma, a causa de la aceleración

5 de la descomposición del agente de expansión. Esto puede conseguirse, por ejemplo, empleando en la composición

espumable un estabilizante que no tenga un efecto catalítico en la descomposición del agente de expansión.

Esta mayor descomposición puede provocar también que la

10 zona se hunda por haber sido expandida en exceso, y, en tales casos, puede tener sustancialmente el mismo aspecto

que si se hubiese impedido la descomposición del agente de expansión. Los agentes típicos de este tipo son el ácido clorhídrico (es decir, del 37%), ácido dl-málico, ácido

15 sórico, ácido salicílico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido cítrico, manitol, anhídrido acético, ácido antranílico, p-nitroanilina y ácido malónico.

No todos los inhibidores para las composiciones azoicas son útiles para otros tipos de agentes de

expansión. El bicarbonato de aminoguanidina se inhibe de

20 la mejor manera con anhídridos tales como el maleico y el trimelítico. La N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida es inhibida por anhídridos similares y por los cloruros

tales como el cloruro de tereftaloilo. La p,p'-oxibis

25 (benceno sulfonil hidrazida) es inhibida de un modo particularmente efectivo por el anhídrido trimelítico, el cloruro de tereftaloilo, el ácido fumárico y la hidroquinona.

El diazoaminobenceno es inhibido por los anhídridos maleico y trimelítico, y la p,p'-oxibis (benceno sulfonil semicarbazida) se inhibe con anhídridos maleico y trimelítico,

30

325831

25



ácido fumárico y cloruro de tereftaloilo. Es interesante
indicar que los inhibidores tales como éstos catalizan la
descomposición del N,N'-dinitrosopentametileno, dando co-
mo resultado zonas elevadas cuando se aplican estos inhi-
5 bidores. Por tanto ha de ponerse cuidado al seleccionar
el inhibidor, para producir los resultados deseados.

La capacidad de estos agentes para impedir
o inhibir la descomposición de los agentes de expansión
cuando se aplican solamente a la superficie de la lámina,

10 no está comprendida todavía. Parece que los agentes reac-
cionan con el agente de expansión para formar un complejo,
y, de este modo, alteran su temperatura de descomposición.

La solubilidad del inhibidor en la composición espumable
a la temperatura de descomposición es un factor definido
15 del procedimiento. Cuando se emplean inhibidores que son
fácilmente solubles, la cantidad de inhibidor tiene menos
efecto en el grado de inhibición. Con los inhibidores me-
nos solubles o aparentemente insolubles, la concentración
en tanto por ciento del inhibidor tiene un efecto marcado
20 en el grado de inhibición. Los inhibidores insolubles o
ligeramente solubles pueden molerse finamente como en el
caso de un pigmento, lo que les hace, bien fácilmente so-
lubles o difundibles a las temperaturas de trabajo.

Los agentes formadores de quelatos más úti-
25 les en esta invención son aquellos compuestos que son so-
lubles, o que pueden difundirse de otra manera, en la com-
posición espumable, a una temperatura inferior a la tempe-
ratura de descomposición del agente de expansión cataliza-
do, y que pueda unirse a metales por medio de enlaces in-
30 tramoleculares. Estos agentes incluyen la 8-hidroxiquino



leína, 2-mercaptobenzotiazol, alizarina, purpurina, ácido picolínico, ácido quinoleínico y sus ésteres parciales, el etilenodinitrilotetracetonitrilo, la diguanidina, el galato de propilo y otros ésteres superiores de ácido gallico, el ftalonitrilo, los ésteres parciales del ácido etilenodinitrilotetracético, el ácido iminotriacético, el alfa, alfa'-dipiridilo, polialfapiridilo, N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina, alfa-nitroso-beta-naftol, la acetacetanilida, la o-acetoacetanilida, el ácido salicílico, el ácido barbitúrico, y la acetilacetona. En la Tabla 2 se muestran otros agentes formadores de quelatos, y algunos de los metales que son quelatados por cada uno de los agentes.

T A B L A 2

15	<u>Agente formador de quelatos</u>	<u>Metales</u>
	Acido gluconico, ácido 5-sulfosalicílico	Cu
	Acido tartárico	Pb, Cu
	Acido cítrico	Cd, Zn, Pb, Cu
20	1,2-dihidroxibenceno-3,5-disulfonato disódico	Zn, Ni, Cu, Co
	Acido 8-hidroxiquinidina-5-sulfónico	Cd, Zn, Pb, Ni, Cu, Mn, Co
	Acido mercaptoacético	Zn, Pb
	Acido ditiotartárico	Zn
25	Etilenodiamina (En)	Cd, Zn, Ni, Cu, Ag, Co
	N-metiletilenodiamina	Ni, Cu
	Propilenodiamina-1,2	Cd, Zn, Ni, Cu
	Trimetilenodiamina	Ni, Cu, Ag
	2-hidroxi-1,3-diaminopropano	Zn, Ni, Cu, Ag, Co
30	Cis-1,2-diaminociclohexano	Cd, Zn, Ni, Cu, Co

325831 25



	Trans-1,2-diaminociclohexano	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	Histamina	Zn, Ni, Cu, Co
5	2-aminometilpiridina, N-hidroxi- etil-2-aminometilpiridina, piri- doxamina, 1,2,3-triaminopropano, dietilenotriamina	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	N-2-hidroxietil-etilenodiamina	Ni, Co
	2,2-dimetil-1,3-diaminopropano	Zn, Ni, Cu, Ag, Co
10	N-aminoetil-2-(2-aminoetil)-pi- ridina, trietilenotetramina, etileno-alfa, alfa'-(2-aminome- til)-piridina, beta, beta', beta" -triaminotrietilamina, tetraquis (2-aminoetil)-etilenodiamina	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	2-mercaptoetilamina	Cd, Zn, Pb, Ni, Co
	Metiltioetilamina, sulfuro de 2-amino-2'-hidroxidietilo	Cu
	Bis-(2-aminoetil)sulfuro	Zn, Ni, Cu
15	1,2-di(2-aminoetiltio)etano	Ni, Cu, Co
	Glicina	Zn, Pb, Ni, Cu, Co
	N,N-dihidroxietilglicina	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	Acido 2-aminoetilpiridina-N- monoacético	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	Alfa-alanina	Zn, Pb, Ni, Cu, Co
20	Valina	Cd, Zn, Cu, Co
	Norvalina	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	Leucina	Zn, Cu, Co
	Norleucina, esparraguina, proli- na, triptofano, metionina	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
25	Acido alfa,beta-diaminopropióni- co, L-ornitina, lisina, argini- na, cisteína	Zn, Ni, Co
30	Histidina, ácido N-acetamidoimi- nodiacético, ácido N-metoxietil- iminodiacético, ácido N-hidroxi- etiliminodiacético, ácido beta- mercaptoetiliminodiacético, áci- do N-metiltioetiliminodiacético, ácido etilenodiamino-N, N-diacé- tico, ácido etilenodiaminotetra- cético	Cd, Zn, Pb, Cu, Co



5	Acido aspártico, ácido glutámico, ácido iminodiacético, ácido N-metiliminoacético, ácido N-cianometiliminodiacético, ácido etileno-bis-N,N'-(2-aminometil)piridina-N,N'-diacético, ácido etilenodiamino-N,N'-dipropiónico, ácido N-hidroxi-etileno-diaminotriacético	Cd, Zn, Ni, Cu, Co
	Glutaciona	Cd, Zn, Pb
	Acido iminodipropiónico	Zn, Ni, Cu, Co
	Acido nitridopropiónico	Zn, Ni, Cu, Co
	Acido nitrilotriacético	Cd, Zn, Ni, Cu, Mn, Co
10	Acido 1,2-diaminociclohexano-N, N'-tetracético, ácido etileno-diamino-N,N'-dipropiónico-N,N'-diacético	Cd, Zn, Pb, Cu, Co
	Acido etilenodiamino-N,N'-tetrapropiónico, ácido 2-aminoetilpiridina-N-monoacético, ácido dietilenetriaminopentaacético	Cd, Zn, Ni, Cu, Co, Mn

15 El agente formador de quelatos también ha de tener una constante de formación del quelato con el metal del catalizador metálico que sea de al menos 1×10^4 . La constante de formación del quelato es una medida de la capacidad del agente formador de quelatos para formar un

20 complejo con el metal, y está definida por medio de la ecuación: Agente formador de quelatos (I) + metal (II) → quelato metálico (III) de donde la

Constante de formación de quelato

$$K = \frac{[III]}{[I][II]}$$

25

La concentración de cada uno de los miembros de la ecuación puede medirse en moles/litro, y K al menos ha de ser 4'0. Los metales que se emplean más ampliamente como catalizadores para los agentes de expansión son las sales de

30 plomo y de zinc. El 2-mercaptobenzotiazol y la N,N'-disa-

325831



licilideno-1,2-propanodiamina son particularmente efectivos con cinc, y la alizarina y el alfanitroso-beta-naftol son particularmente efectivos con plomo.

5 La solubilidad del agente formador de quela
tos en la composición formadora de espuma a la temperatura de descomposición es un factor terminante en el procedimiento. Cuando se emplean agentes formadores de quelatos que son fácilmente solubles, la descomposición del agente de expansión puede evitarse por completo. Con el agente formador de quelatos menos soluble, el tanto por ciento de concentración del agente tiene un efecto marcado en el grado de control de la descomposición. El agente formador de quelatos ligeramente soluble puede melarse finamente como en el caso de un pigmento, lo que hace que sea fácilmente soluble o de fácil difusión a las temperaturas de trabajo. La capacidad de difusión del agente formador de quelatos en la composición espumable puede mejorarse empleando una composición porosa. Esto puede conseguirse, por ejemplo, utilizando conjuntamente, una mezcla
10 seca, de resina, plastificante, agente de expansión, etc. Puede obtenerse una capa relativamente sólida pero aún porosa calentando esta mezcla seca para sinterizar las partículas. Otro método es aplicar el agente formador de quelatos en forma de un líquido o polvo seco a una composición flúida espumable que contiene un disolvente para el
15 agente formador de quelatos.

20 La cantidad de material utilizada en la tinta determinará en gran medida el grado de inhibición de la espuma. Se han obtenido resultados particularmente buenos
25 con desde 5 a aproximadamente 75 por ciento del inhibidor.
30

325831

25



Algunos de los inhibidores dejan una ligera mancha parda, que puede disimularse, en la mayoría de los casos, por pigmentación. La acción inhibidora de algunos de los agentes se aumenta mucho si se coloca una capa resinosa sobre el inhibidor antes de la descomposición del agente de expansión. Al parecer, la capa impide la evaporación o descomposición del inhibidor por el calor elevado.

Después de la operación de impresión puede aplicarse una segunda capa de composición resinosa, y, como se ha indicado anteriormente, es deseable en algunos casos. La segunda capa, como se ha indicado antes, puede ser de igual o diferente composición que la primera capa. Si se emplean composiciones diferentes que no son fácilmente compatibles, puede aplicarse una capa de adhesivo antes de la segunda capa. En el caso de que se haya impreso una decoración sobre la superficie de la primera capa, es necesario que la segunda capa sea de composición transparente o translúcida, de modo que el dibujo impreso pueda ser visible a través de la segunda capa. Esta segunda capa puede servir como capa protectora contra el desgaste, y, por lo tanto, su espesor dependerá de cuanta protección contra el desgaste se desea en el producto final. Como regla general, una capa de desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,62 mm. es suficiente para dar al producto buenas cualidades de resistencia al desgaste. Como se ha indicado anteriormente, la aplicación de la segunda capa puede omitirse totalmente, o puede hacerse después de que la composición espumable se ha espumado y fundido.

El producto se calienta hasta una temperatura suficiente para fundir la resina solvatando completamente

325831



la resina con plastificante, y para descomponer el agente de expansión. La temperatura de toda la masa de composición situada sobre el soporte ha de alcanzar la temperatura de fusión de la resina, para conseguir un producto de máxima resistencia. Empleando la resina vinílica preferida, la fusión se alcanza a una temperatura de aproximadamente 149°C a aproximadamente 191°C. Además, toda la masa de la composición espumable ha de calentarse hasta una temperatura a la que se descomponga el agente de expansión.

Si se emplea el agente de expansión preferido, de descomposición a elevada temperatura, la formación de espuma no tiene lugar hasta que ha sido fundida la composición resinosa.

Si se emplean componentes volátiles en las composiciones, ha de tenerse cuidado de que se eliminen de un modo esencialmente completo de la película antes de la fusión. Esto puede conseguirse calentando la composición a una temperatura sustancialmente inferior a la temperatura de fusión y a la mínima temperatura de descomposición del agente de expansión, durante un tiempo suficiente para eliminar el material volátil. Si se emplea, por ejemplo, un 5 por ciento de nafta para pinturas y barnices (de intervalo de ebullición 88-135°C), un calentamiento a 93.5°C durante 5 minutos eliminará suficiente material, de tal modo que puede conseguirse la fusión y la expansión a 205°C con una buena estructura celular y ausencia de ampollas.

El calentamiento para efectuar la fusión y la formación de espuma puede llevarse a cabo en una estufa de circulación forzada de aire caliente, o pueden emplearse otros tipos de calentamiento. El producto puede hacerse



pasar, por ejemplo, bajo elementos calefactores radiantes; alternativamente, puede emplearse un calentamiento dieléctrico.

El producto espumado y fundido se deja enfriar después de salir de la estufa de calentamiento. El enfriamiento es particularmente importante, ya que cualquier manejo prematuro del producto inmediatamente después de la formación de espuma podría causar el hundimiento y deformación parciales de la estructura celular. El enfriamiento puede realizarse por simple exposición del producto a la atmósfera; así, la velocidad de desplazamiento del soporte a lo largo del aparato de tratamiento y la separación entre la estufa de fusión y el extremo del aparato pueden ajustarse de tal modo que se dé al producto tiempo suficiente para enfriarse. De un modo alternativo, el enfriamiento puede acelerarse soplando chorros de aire enfriado sobre la composición fundida y espumada, o por medio de pulverizaciones finas de agua sobre la composición fundida y espumada, o empleando rodillos de enfriamiento.

Una vez enfriado, el producto se retira del aparato de tratamiento. Puede emplearse en forma de una lámina, tal y como ha sido producida, o puede cortarse en losetas u otras formas apropiadas, según el uso particular al que va a dirigirse el producto. Los productos fabricados según la invención tienen las características de una excelente elasticidad, que en parte depende del espesor de la capa de espuma. También se caracterizan por tener un marcado aspecto de configuración tridimensional, en perfecta coincidencia, si se desea, con un dibujo impreso. Los productos de la invención tienen, incluso, buenas propieda

325831



des de aislamiento térmico, gracias a la capa de composición espumada, y por tanto son más calientes en invierno que los recubrimientos resinosos de superficies convencionales.

5 Como puede verse por referencia a la figura 7, en una realización de la invención, el número de células formadas por el agente de expansión es aproximadamente el mismo en las zonas deprimidas que en las zonas elevadas. La diferencia estriba en el tamaño de las células, que en las zonas deprimidas es sustancialmente menor. Esto se debe a la descomposición sustancialmente completa del agente de expansión, en comparación con la descomposición solamente parcial en las zonas deprimidas. Tal resultado tiene lugar porque el agente de expansión se descompone a lo largo de un intervalo de temperaturas más bien que a una temperatura concreta. La cantidad de descomposición es también función del tiempo. Como regla general, con la mayoría de los inhibidores, el intervalo de las temperaturas de descomposición del agente de expansión y del agente de expansión inhibido solaparán uno con otro. Como se ha indicado anteriormente, se prefiere tener una diferencia en las temperaturas de descomposición (temperaturas de máximo desprendimiento de gas), de al menos 28°C. No obstante, el tiempo requerido para obtener la máxima descomposición del agente de expansión no inhibido usualmente causará algo de descomposición del agente de expansión inhibido, produciendo así el tamaño menor de células que se muestra en la figura 7. Como es evidente, ha de tenerse cuidado en la operación de calentamiento de modo que se permita esta diferencia deseada en la temperatura de des-

10

15

20

25

30

325831

25



composición, para fabricar un producto con los diferentes niveles de estampación. Como regla general, cuanto más alta es la temperatura de descomposición del agente de expansión inhibido, más amplio es el intervalo de temperaturas que puede emplearse. La mayoría de las resinas vinílicas preferidas comienzan a descomponerse a temperaturas de aproximadamente 205°C, y, por lo tanto, la puesta en práctica del procedimiento ha de tener lugar a una temperatura inferior a ésta, o no superior a esta temperatura por un período de tiempo significativo.

La composición espumable puede transformarse primeramente en una lámina autosoportante o en otra forma antes de la descomposición del agente de expansión. En la Patente U.S. nº 2.964.799, concedida el 20 de diciembre de 1960 a P. E. Roggi y otros, se explica un método para formar una lámina preformada calandrada. Según la explicación de esta patente, se emplea un agente de expansión de alta temperatura, tal como la azodicarbonamida (1,1'-azobisformamida). La composición resinosa se mezcla en un mezclador Banbury o similar para fundir la composición, y la composición fundida se hace pasar después a través de unos rodillos de calandrado para formar una lámina del espesor deseado. Esta lámina puede ser autosoportante, y se hace pasar a una zona de impresión o similar, que aplica el inhibidor químico a una de las superficies, o a ambas, en las zonas deseadas. La lámina se calienta después para descomponer el agente de expansión que no está en contacto con el inhibidor, produciendo así un producto que tiene una superficie a varios niveles que corresponden al grado de descomposición del agente de expansión. La lámi-



na puede estratificarse, con un soporte o una capa protectora contra el desgaste antes o después de la descomposición del agente de expansión. Como se ha indicado, puede emplearse el mismo procedimiento para obtener varias formas sustituyendo la calandra por un extrusor, una prensa, un molde u otro tipo de aparato conformador.

Esta invención puede emplearse también para fabricar productos que tienen una superficie estampada y solo una capa de espuma celular muy delgada, que no da al producto final ninguna de las propiedades de la capa de espuma. Como ejemplo, un producto para recubrimiento de suelos muy vendido se obtiene revistiendo una lámina de fieltro con capas de pigmento blanco, imprimiendo un dibujo sobre la capa, aplicando una capa resinosa transparente sobre la impresión, calentando para fundir las capas, y después estampando la superficie del producto haciéndolo pasar entre rodillos estampadores. Este mismo tipo de producto que tiene zonas estampadas en coincidencia con el dibujo impreso puede prepararse sustituyendo las capas pigmentadas por una capa delgada de composición espumable, y empleando una composición inhibida como al menos una de las composiciones de tinta. Una vez aplicada a la base la composición espumable, se calienta para gelificar la composición, y después se imprime el dibujo sobre la superficie de la superficie gelificada. Durante la operación de la fusión, el agente de expansión se descompone. Las zonas que están en contacto con el inhibidor serán deprimidas, y estas depresiones se reproducen en la superficie del producto. Empleando una capa muy delgada de espuma, su presencia no se observa en el producto final. Este sistema



elimina la necesidad de los rodillos estampadores y presenta un método simple de que las zonas estampadas estén en coincidencia con el dibujo impreso.

Los productos de esta invención pueden encontrar un amplio uso. Con ellos pueden hacerse excelentes recubrimientos para suelos, paredes y falsos techos. Además, los productos constituyen excelente material para tapicería, pañería y cortinajes, permitiendo la producción de una amplia gama de efectos. Los conocedores de la técnica descubrirán muchas aplicaciones adicionales de esta invención.

Las muestras 1 a 7 son composiciones típicas espumables.

M U E S T R A 1

A.- Se formuló un plastisol espumable moliendo los siguientes ingredientes en un molino de tres rodillos:

	<u>Partes</u>
20 Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0,60)	35
Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0,40)	35
Poli (cloruro de vinilo) (grado de suspensión, viscosidad específica 0,35)	30
25 Ester de ftalato modificado de alcohol arilo (plastificante)	55
Hidrocarburo de alcohol arilo (plastificante secundario)	10
Fosfito dibásico de plomo	1'0
Dióxido de titanio	5'0
Azodicarbonamida	1'7

30 Al calentar el plastisol para descomponer el

325831



agente de expansión, dió como resultado un espesor 4'5 veces mayor que el espesor sin haber sido expandido.

B.- Se formuló un plastisol espumable moliendo los siguientes ingredientes en un molino de tres rodillos:

	<u>Partes</u>
5	
Poli (cloruros de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'60)	35
Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'40)	35
10	
Poli (cloruro de vinilo) (grado de suspensión, viscosidad específica 0'35)	30
Ester de ftalato modificado de alcohol arilo (plastificante)	55
Hidrocarburo de alcohol arilo (plastificante secundario)	10
15	
Fosfito dibásico de plomo	1'0
Dióxido de titanio	5'0
Azodicarbonamida	1'7

Al calentar el plastisol para descomponer el agente de expansión, dió como resultado un espesor de 2'5 veces el espesor que tenía sin ser expandido.

M U E S T R A 2

Los siguientes ingredientes, en las proporciones indicadas, se molieron en un molino de tres rodillos para formar un plastisol espumable.

	<u>Partes</u>
25	
Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'60)	34
Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, peso molecular medio)	34
30	

325831



Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (resina de mez- clado de tamaño grande de partículas)	32
	Plastificante polimérico (glicol de ácido dibásico)	70
5	Estabilizante	1'3
	Pigmento	3
	N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida (agente de expansión)	5

M U E S T R A 3

10 Se preparó un plastisol espumable con la si-
guiente composición:

Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dis- persión, viscosidad específica 0'40)	100
15	Ftalato de dioctilo	90
	Fosfito dibásico de plomo	2
	p,p'-oxibis (benceno sulfonil hidrazida)	6

M U E S T R A 4

20 Se preparó un plastisol espumable que tenía
la composición siguiente:

Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (grado de disper- sión, viscosidad específica 0'60)	100
	Ftalato de dioctilo	80
25	Fosfito dibásico de plomo	2
	p,p'-oxibis (benceno sulfonil semicarbazida)	5

M U E S T R A 5

Se preparó un plastisol espumable que tenía
la siguiente composición:

325831

25



Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'60)	100
	Ftalato de dioctilo	100
	Fosfito dibásico de plomo	5
5	N,N'-dimetil-N,N'-dinitroso-tereftalamida	10

M U E S T R A 6

Se preparó un plastisol espumable que tenía la composición siguiente:

Partes

10	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'40)	100
	Ftalato de dioctilo	75
	Fosfito dibásico de plomo	2
	Diazoaminobenceno	5

M U E S T R A 7

Se preparó un plastisol espumable que tenía la siguiente composición:

Partes

20	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'60)	50
	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0,40)	50
	Ftalato de dioctilo	100
	Fosfito dibásico de plomo	2
	Bicarbonato de aminoguanidina	5

25 Las muestras 8 a 10 son composiciones típicas de capas protectoras contra el desgaste.

M U E S T R A 8

En un molino de tres rodillos se mezclaron los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican:

30

325831



Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'50)	100
	Ftalato de dioctilo	17
5	Fosfato de tricresilo	8'5
	Aceite de soja epoxidado	8'5
	Estabilizante	2'0
	Nafta para pinturas y barnices (Intervalo de ebullición, 88 a 135°C)	18'0
	Metil etil cetona	2'0

10

M U E S T R A 9

En un molino de tres rodillos se mezclaron los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican:

Partes

15	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'50)	100
	Ester de ftalato modificado con alcohol arilo (plastificante)	38
	Ester de tallol epoxidado (plastificante secundario)	5
20	Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	7
	Estabilizante	3
	Rebajador de viscosidad	1'2
	Nafta para pinturas y barnices (Intervalo de ebullición, 88 a 135°C)	15'0

25

M U E S T R A 10

En un molino de tres rodillos se mezclaron los siguientes ingredientes en las proporciones que se indican:

Partes

30	Poli (cloruro de vinilo) (grado de dispersión, viscosidad específica 0'50)	95
----	----------------------------------------------------------------------------	----

325831



Partes

	Poli (cloruro de vinilo) (grado de suspensión, viscosidad específica 0'35)	5
	Ester de ftalato modificado con alcohol-arilo (plastificante)	38
5	Ester de tallol epoxidado (plastificante secundario)	5
	Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol (plastificante secundario)	7
	Estabilizante	3
	Rebajador de viscosidad	0.3
10	Nafta para pinturas y barnices (Intervalo de ebullición, 88 a 135°C)	2.0

M U E S T R A 11

Se prepara una capa de apresto que tiene la siguiente formulación:

		<u>Partes</u>
15	Látex de poli (cloruro de vinilo) (pre-plastificado)	53
	Polímero de carboxi vinilo (2% de espesante en agua)	35
	Agua	12
	Amoniaco, para elevar el pH hasta 7-8	

M U E S T R A 12

Se prepara una capa de apresto que tiene la composición siguiente:

		<u>Partes</u>
	Resina acrílica (blanda)	50
25	Resina acrílica (dura)	50
	Agua	100

Las muestras 13 a 23 son composiciones de impresión típicas preparadas mezclando conjuntamente los ingredientes.

325831



MUESTRA 13

	<u>Partes</u>
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	12'2
Pigmentos	11'1
5 Fosfato de tricresilo	15'7
Metil etil cetona	61'0
Inhibidor	15'0

MUESTRA 14

	<u>Partes</u>
10 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	8'5
Metil etil cetona	54'0
TiO ₂ (55%)	25'0
Hidroquinona	12'5

MUESTRA 15

	<u>Partes</u>
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	8'5
Metil etil cetona	54'0
20 TiO ₂ (55%)	25'0
Anhídrido maleico	12'5

MUESTRA 16

	<u>Partes</u>
25 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	7'5
Metil etil cetona	47'5
TiO ₂ (55%)	25'0
Acido fumárico (62'5% en ftalato de dioctilo)	20'0

MUESTRA 17

	<u>Partes</u>
30 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	8'5

325831

25^u
Partes



Metil etil cetona

54'0

TiO₂ (55%)

25'0

Anhídrido trimelítico

12'5

M U E S T R A 18

5

Partes

Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo

8'5

Metil etil cetona

54'0

TiO₂ (55%)

25'0

10 Cloruro de tereftaloilo

12'5

M U E S T R A 19

Partes

Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo

8'5

15 Metil etil cetona

54'0

TiO₂ (55%)

25'0

Anhídrido tetracloroftálico

12'5

M U E S T R A 20

Partes

20 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo

8'5

Metil etil cetona

54'0

TiO₂ (55%)

25'0

3,3',4,4'-benzofenona

12'5

M U E S T R A 21

Partes

25

Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo

8'5

Metil etil cetona

54'0

TiO₂ (55%)

25'0

30 Acetoacetanilida

12'5

325831

2500

M U E S T R A 22

	<u>Partes</u>
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	8'5
5 Metil etil cetona	54'0
TiO ₂ (55%)	25'0
Bencilamina	12'5

M U E S T R A 23

	<u>Partes</u>
10 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	8'5
Metil etil cetona	54'0
TiO ₂ (55%)	25'0
Acido oxálico	12'5

E J E M P L O 1

El plastisol de la muestra 1A se aplica en forma de una capa uniforme de un espesor de aproximadamente 0'22 mm. sobre la superficie de un papel desprendible. El papel desprendible tenía una capa de un compuesto complejo del tipo de Werner, en el que un átomo de cromo nuclear trivalente está coordinado con un grupo ácido acrílico carboxílico que tiene al menos 10 átomos de carbono. La capa de plastisol se calienta después hasta una temperatura de 149°C durante 1 minuto, para gelificar la composición. Después se enfría la capa gelificada. El producto gelificado enfriado se hace pasar después a través de una prensa de rotograbado, que imprime un dibujo de cinco colores sobre la superficie de la capa gelificada. Alguna de las composiciones de impresión aplicadas tenía la fórmula de la muestra 15, en la que el inhibidor era anhi



drido maleico. Las restantes composiciones de impresión no contenían inhibidor. Después se aplicó la composición de organosol de la muestra 8 sobre la superficie de la capa impresa y gelificada para formar una capa uniforme de un espesor de 0'125 mm. Después se calentaron las capas hasta una temperatura de 205°C, durante un período de 2 minutos, para fundir las composiciones y descomponer por completo el agente de expansión, para formar una capa de espuma de un espesor de 1 mm., unida integralmente a la capa protectora contra el desgaste, de un espesor de 0'125 mm. El producto fundido y espumado se enfrió después, y se arrancó el papel desprendible del dorso del producto. El producto resultante tenía una capa subyacente espumada, con una capa resinosa sólida protectora contra el desgaste unida integralmente a ella. El producto tenía depresiones en su superficie, que correspondían a los lugares en los que se aplicó la tinta que contenía el inhibidor. Las depresiones eran de una profundidad de aproximadamente 0'5 mm.

20

E J E M P L O 2

Se siguió en líneas generales el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que el dibujo se imprimió en primer lugar sobre la superficie del papel desprendible antes de la aplicación de la composición de plastisol espumable. Solamente se imprimieron las partes del dibujo que contenía el inhibidor. El producto resultante era idéntico al del Ejemplo 1 en las zonas deprimidas de la lámina, pero no tenía dibujo impreso entre la capa de espuma y la capa protectora contra el desgaste.

30

325831



E J E M P L O 3

Se siguió en líneas generales el procedimiento del Ejemplo 1, excepto en que se omitió la impresión del dibujo sobre la capa espumable gelificada. Una vez aplicada a la superficie la composición de plastisol transparente de la muestra 8, se calentó a una temperatura de 163°C. durante 45 segundos, para gelificar la composición. Después se imprimió el dibujo sobre la capa transparente gelificada, como se describe en el Ejemplo 1, y se calentó toda la lámina a 205°C durante 1½ minutos. Esta última operación de calentamiento causó la fusión de la composición de recubrimiento y la descomposición del agente de expansión. El producto resultante, después de enfriarlo, tenía el mismo aspecto que el producto del Ejemplo 1, ya que tenía zonas deprimidas en la superficie para dar al producto un aspecto estampado, pero el dibujo estaba sobre la superficie del producto. Durante el calentamiento para descomponer el agente de expansión, el inhibidor se había difundido a través de la capa de plastisol y había inhibido la descomposición del agente de expansión en la capa espumable situada debajo.

E J E M P L O 4

Se imprimió un dibujo sobre una superficie de una lámina delgada de papel desprendible que tenía una capa de alcohol polivinílico. Alguna de las tintas utilizadas para imprimir el dibujo tenía la composición de la muestra 17. Después se colocó el papel desprendible impreso en el fondo de un molde, y se vertió en el molde, cubriendo el papel desprendible, la composición de plastisol espumable de la muestra 1A. Después se calentó la



composición para fundir la resina, se separó después del molde la resina fundida, y después se calentó para descomponer el agente de expansión. Después de un enfriamiento, se quitó el papel desprendible del plastisol espumado. El producto espumado tenía el dibujo sobre su superficie, y partes del dibujo estaban deprimidas por debajo de la superficie del producto. Estas partes deprimidas correspondían a las tintas que contenían la composición de la muestra 17.

10

E J E M P L O 5

El plastisol de la muestra 1B se aplicó en forma de una capa uniforme de 0'3 mm. sobre la superficie de una lámina de fieltro de celulosa de un espesor de 0'625 impregnada con poli(acetato de vinilo) al 20 por ciento.

15 La lámina de fieltro había sido recubierta previamente con la capa de apresto de la muestra 11 en una proporción de 0'013 kilogramos por metro cuadrado, y secada. Después se calentó la capa de plastisol hasta una temperatura de 154°C durante un período de 50 segundos, para obtener una temperatura de la composición de aproximadamente 149°C, transformando así la capa por gelificación en una película que tenía alargamiento del 100 por ciento. La lámina gelificada se hizo pasar después a través de una prensa rotogradora, que aplicó cinco diferentes composiciones de tintas a su superficie. Dos de las composiciones de las tintas tenían la composición de la muestra 13, pero una tenía veinte partes de anhídrido maleico como inhibidor, mientras que la segunda tinta contenía solamente cinco partes de anhídrido maleico. La composición de organosol de la muestra 10 se aplicó a la parte superficial de la superficie

30

325831



impresa, para formar una capa uniforme de un espesor de
0'15 mm. Después se hizo pasar la lámina a través de una
estufa, que elevó gradualmente la temperatura de la capa
hasta 205°C. La capa espumable y la capa de organosol
5 fundieron, y el agente de expansión se descompuso, para
formar un producto que tenía una capa de espuma de un es-
pesor de 0'75 mm., y una capa sólida que cubría la capa
de espuma, de un espesor de 0'15 mm. El producto tenía
zonas deprimidas que correspondían a la situación de la
10 composición de tinta que contenía el inhibidor. La pro-
fundidad de las depresiones era de 0'375 mm. en la propor-
ción más elevada, y solamente de aproximadamente 0'125 mm.
en la menor proporción. El producto constituía un exoe-
lente recubrimiento para suelos, con elevada resistencia
15 al desgaste y a las manchas, y excelente recuperación a
la deformación por indentación.

E J E M P L O 6

Se preparó un plastisol espumable según la
muestra 1A. El plastisol se aplicó en forma de una capa
20 uniforme de 0'225 mm. de espesor sobre la superficie de
una lámina de fieltro de un espesor de 1'125 mm. La lá-
mina de fieltro estaba compuesta de fibras de celulosa im-
pregnadas con 5% de una resina de urea-formaldehído y 25%
de un copolímero de butadieno-acrilonitrilo. La lámina
25 había sido calentada para curar la resina de urea-formal-
dehído. A la lámina de fieltro se había aplicado previa-
mente la capa de apresto de 50% de metacrilato de metilo
y 50% de acrilato de butilo en una proporción de 0'013 ki-
logramos por metro cuadrado, y después se había secado la
30 capa de apresto. El fieltro al que se había aplicado el

325831 2



plastisol se hizo pasar después a través una estufa calen-
tada a 149°C, a una velocidad de 18 m. por minuto. La es-
tufa tenía una longitud de 27 m. Después se dejó enfriar
la lámina y se llevó a una impresora de rotograbado con-
5 vencional, que aplicó una decoración sobre la superficie
de la lámina, con cinco tintas vinílicas de impresión di-
ferentes. Una de las tintas tenía la composición de la
muestra 19, y contenía, como inhibidor, anhídrido tetra-
cloroftálico. Se obtuvo una excelente fidelidad de im-
10 presión a causa de la blandura de la superficie de la ca-
pa gelificada espumable. La lámina impresa se hizo pasar
después a un aparato recubridor de rodillos inversos, en
el que se aplicó una capa de organosol de un espesor de
0'125 mm., que tenía la composición de la muestra 9. La
15 lámina se hizo pasar, a una velocidad de 9 m. por minuto,
desde el aparato recubridor, a una estufa que tenía tres
zonas, cada una de las cuales tenía una longitud de 9 m.
Las zonas se calentaron a 162°C, 218°C y 218°C, respecti-
vamente. Durante esta operación de calentamiento fundió
20 la composición y se descompuso el agente de expansión, pa-
ra formar la espuma en la capa espumable hasta un espesor de
1 mm. Después se enfrió el producto y se enrolló en un
rodillo de recogida. El producto tenía una superficie con-
figurada causada por depresiones de una profundidad de
25 aproximadamente 0'5 mm., que correspondían a la zona im-
presa con la tinta que contenía el inhibidor. El produc-
to hubiera podido emplearse directamente como recubrimien-
to de suelos con una excelente recuperación a la deforma-
ción por indentación. La capa protectora contra el des-
30 gaste sólida transparente de 0'125 mm. de espesor tenía



una excelente resistencia al desgaste y a las manchas, y el dibujo impreso sobre la superficie de las composiciones espumables era claramente visible a través de la capa transparente protectora contra el desgaste.

5 El producto mostraba una recuperación instantánea de la deformación causada por zapatos de tacones puntiagudos. Empleando un aparato para ensayos de indentación Armstrong con una espiga de tipo amortiguado de una cabeza de un diámetro de 23'5 mm., con 45 Kg. de peso muerto para 60 segundos de intervalo, mostró una recuperación del 90% en 60 segundos, y una recuperación del 100% en 10 minutos. Un ensayo de indentación de larga duración, empleando cabezas de un diámetro de 18'75 mm., de tipo amortiguado, con 7'8 y 15'6 kg. por centímetro cuadrado y durante un intervalo de 9 días, mostró una recuperación completa en un día para el peso menor, y una recuperación de aproximadamente el 90% en una semana para el peso mayor.

E J E M P L O 7

Una lámina de fieltro celulósico impregnada con 15% de poli(acetato de vinilo) se aplicó sobre una superficie con la capa de apresto de la muestra 12, en una proporción de 0'013 Kg. por metro cuadrado, y se secó. La lámina de fieltro recubierta se hizo pasar después a través de un aparato recubridor de rodillos inversos, que aplicó la composición de plastisol, de la muestra 1A en una capa uniforme de 0'037 mm. de espesor sobre una superficie de la lámina de fieltro. Después se calentó la lámina para gelificar el plastisol, lo que requirió un calentamiento a 149°C durante 30 segundos. La lámina se enfrió después y se hizo pasar a una máquina de impresión por roto-



grabado, y se imprimió con un dibujo de la forma descrita en el Ejemplo 1. La composición de recubrimiento de organosol de la muestra 8 se aplicó sobre el dibujo impreso, para dar una capa uniforme de un espesor de 0'075 mm. El

5 producto recubierto se calentó después gradualmente hasta una temperatura de 205°C para fundir la composición y descomponer el agente de expansión. Después se enfrió el producto. El producto resultante tenía zonas deprimidas en su superficie, que correspondían a las partes del dibujo

10 que contenían el inhibidor de la formación de espuma. El producto no tenía la elasticidad de un producto de espuma a causa de la delgadez de la capa de espuma. Este procedimiento es un método simple de fabricar un producto que tiene una superficie estampada que corresponde y coincide con el dibujo impreso.

15

En la Tabla 3 siguiente se muestran los resultados obtenidos empleando varias composiciones y siguiendo el procedimiento del ejemplo 6, utilizando la composición de la capa protectora contra el desgaste de la

20 muestra 9:

325831



325831

Ejemplo N°	Composición de la espuma	Temp. de Gel./ tiempo de curado Minutos	Composición de la tinta	Temp. de fusión y formación de espuma tiempo de curado/Min.	Profundidad de la depresión (% de espesor total)
8	Muestra 1A	149/2	Muestra 14	205/2	50%
5	Muestra 1A	149/2	Muestra 15	205/2	50%
10	Muestra 1A	149/2	Muestra 16	205/2	50%
11	Muestra 1A	149/2	Muestra 17	205/2	50%
12	Muestra 1A	149/2	Muestra 18	205/2	50%
13	Muestra 3	171/0.67	Muestra 14	171/3	10%
14	Muestra 3	171/0.67	Muestra 16	171/3	10%
15	Muestra 3	171/0.67	Muestra 17	171/3	50%
16	Muestra 3	171/0.67	Muestra 18	171/3	25%
17	Muestra 4	205/1	Muestra 15	205/3	40%
18	Muestra 4	205/1	Muestra 16	205/3	25%
19	Muestra 4	205/1	Muestra 17	205/3	40%
20	Muestra 4	205/1	Muestra 18	205/3	40%
21	Muestra 5*	-	Muestra 15	135/3	25%
22	Muestra 5*	-	Muestra 17	135/3	10%
23	Muestra 5*	-	Muestra 18	135/3	5%
24	Muestra 6	149/2	Muestra 15	188/2.5	25%
25	Muestra 6	149/2	Muestra 17	188/2.5	25%
26	Muestra 7	149/2	Muestra 15	171/2.5	5%

* Tinta aplicada a la base antes de la composición formadora de espuma.

-56 6'8-

325831

25



Lo que sigue son ejemplos de la invención empleando un agente de expansión catalizado por un metal y un agente formador de quelatos.

E J E M P L O 27

5 Se formula un plastisol espumable mezclando los siguientes ingredientes en un mezclador Cowles convencional:

	<u>Partes.</u>
10 Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (grado de dispersión)	100
Ftalato de dioctilo	60
Hidrocarburo de alcoholarilo	5
Fosfito dibásico de plomo	1
Dióxido de titanio finamente dividido	2
15 Azodicarbonamida	2'5

El plastisol se aplicó en forma de una capa uniforme de 0'25 mm. sobre la superficie de una lámina de fieltro de celulosa de 0'625 mm. de espesor impregnada con 9 por ciento de acetato de vinilo y 30 por ciento de resina de hidrocarburo. A la lámina de fieltro se había aplicado previamente una capa de apresto en la proporción de 0'013 kilogramos por metro cuadrado, que tenía la siguiente composición:

	<u>Partes</u>
25 Resina acrílica (blanda)	50
Resina acrílica (dura)	50
Agua	100

La capa de plastisol se calienta después a una temperatura de 135°C, transformando así la capa por gelificación en una película con un alargamiento del 200



por ciento. La lámina gelificada se hizo pasar después a través de una prensa de rotograbado, que aplicó tres diferentes composiciones de tintas. Una de las composiciones de tinta tenía la formulación siguiente:

	<u>Partes</u>
5	
Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	10'5
Pigmentos	13'7
Ftalato de dioctilo	8'0
Metil etil cetona	55'3
10	
2-mercaptobenzotiazol	12'5

Se aplicó una composición de organosol sobre la superficie impresa, para formar una capa uniforme de 0'1 mm. de espesor, que tenía la composición siguiente:

	<u>Partes</u>
15	
Polímero de cloruro de vinilo (grado de dispersión)	100
Ftalato de dioctilo	17
Fosfato de tricresilo	8'5
Estabilizante	2'0
20	
Esencias minerales	18

La lámina se hizo pasar después a través de una estufa, que elevó gradualmente la temperatura de la capa hasta 177-190°C. Las dos capas fundieron y el agente de expansión se descompuso, para formar un producto que tenía una

25

capa de espuma de un espesor de 1 mm. y una capa sólida que cubría la capa de espuma de 0'1 mm. de espesor. El producto tenía zonas deprimidas que correspondían a la situación de la composición de tinta que contenía el 2-mercaptobenzotiazol. La profundidad de las depresiones era

30

de 0'625 mm. El producto constituía un excelente recubri

325831



miento para suelos, con elevada resistencia al desgaste y a las manchas, y excelente recuperación de la deformación por indentación.

EJEMPLO 28

5 Se aplica un plastisol en forma de una capa uniforme de 0.25 mm. de espesor aproximadamente sobre la superficie de un papel desprendible. El plastisol tenía la composición siguiente.

		<u>Partes</u>
10	Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo (grado de dispersión)	100
	Ftalato de dioctilo	55
	Hidrocarburo de alcohol arilo	10
	Estearato de cinc	3
15	Dióxido de titanio finamente dividido	5
	Azodicarbonamida	2.4

El papel desprendible tiene una capa de un compuesto complejo del tipo de Werner en el que un átomo nuclear de cromo trivalente está coordinado con un grupo de ácido carboxílico acrílico que tiene al menos 10 átomos de carbono. Tal composición se describe en la Patente de Estados Unidos nº 2.273.040, expedida el 17 de Febrero de 1942. La capa de plastisol se calienta después hasta una temperatura de 149°C durante 1 minuto para gelificar la composición. Después se enfría la capa gelificada. El producto gelificado enfriado se hace pasar después a través de una prensa de rotograbado, que imprime un dibujo de cinco colores sobre la superficie de la capa gelificada. Una de las composiciones de impresión tenía la fórmula siguiente:

325831

2500



Partes

	Copolímero de cloruro de vinilo-acetato de vinilo	10'5
	Pigmentos	13'7
	Ftalato de dioctilo	8'0
5	Metil etil cetona	55'3
	N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina	12'5
	Se aplicó después la composición de organosol del Ejemplo 27 sobre la superficie de la capa impresa y gelificada, para formar una capa uniforme de un espesor de 0'125 mm.	
10	Las capas se calentaron después a una temperatura de 171-185°C para fundir las composiciones y descomponer por completo el agente de expansión para formar una capa de espuma de 1 mm. de espesor unida integralmente a la capa protectora contra el desgaste de 0'125 mm. de espesor.	
15	Después se enfrió el producto fundido y espumado, y se arrancó el papel desprendible del dorso del producto. El producto resultante tenía una capa subyacente de espuma, con una capa sólida resinosa protectora contra el desgaste unida integralmente a ella. El producto tenía depresio-	
20	nes en su superficie que correspondían a los lugares en los que se aplicó la tinta que contenía N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina. Las depresiones eran de una profundidad de aproximadamente 0'5 mm.	
25	En la Tabla 4 se muestran varios otros agentes formadores de quelatos y los catalizadores metálicos que se emplearon de la forma descrita en el Ejemplo 27, con resultados similares.	

325831

23



T A B L A 4

AGENTES FORMADORES DE

<u>EJEMPLO</u>	<u>QUELATOS</u>	<u>CATALIZADORES METALICOS</u>
29	Alizarina	Fosfito de plomo
5 30	1,8-dihidroxiantraquinona	Fosfito de plomo
31	Acetoacetanilida	Fosfito de plomo

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de In-
10 vención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

1.- Un procedimiento para obtener un pro-
ducto de espuma celular que tiene su superficie configura-
da, el cual comprende la incorporación de un agente de ex-
pansión en una composición resinosa espumable y calentando
15 subsiguientemente la composición a una temperatura para
descomponer el agente de expansión y formar una capa celu-
lar, caracterizado por producir dicha capa celular con por-
ciones de la superficie de dicha capa a un nivel que con-
trasta con el nivel de la superficie de las porciones res-
20 tantes de dicha capa aplicando a dichas porciones de la su-
perficie, antes de dicho calentamiento, un inhibidor, el
cual altera sustancialmente la temperatura a que se descom-
pone el agente de expansión en dicha porción, y controlan-

325831

23 ENERO



do el grado de dicho calentamiento para producir dicho con-
traste de espesor.

2.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1, en el cual hay también incorporado, en la
5 composición resinosa espumable, un catalizador metálico pa-
ra rebajar la temperatura de descomposición del agente de
expansión y el inhibidor, siendo la porción de la superfi-
cie de la capa un agente formador de quelatos para dicho
metal que tiene una constante de formación de quelatos de
10 al menos 1×10^4 con dicho metal.

3.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1 ó 2, en el cual la composición resino-
sa espumable, que contiene el agente de expansión, es apli-
cado como recubrimiento sobre la superficie de una base se
15 calienta el recubrimiento para solidificarlo y el inhibi-
dor se aplica entonces a las porciones de la capa solidi-
ficada.

4.- Un procedimiento de acuerdo con las
reivindicaciones 1 ó 2, en el cual el inhibidor se apli-
ca a porciones de una base y la composición resinosa espu-
20 mable, que contiene el agente de expansión, se aplica so-
bre el inhibidor.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 4, el cual incluye la aplicación de una capa
25 resistente al desgaste de composición resinosa espumable
ya sea antes o después de calentar a la temperatura de des-
composición del agente de expansión.

6.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicaciones 1 ó 2, en el cual la composición resinosa es-
30 pumable, que contiene el agente de expansión, es aplicada

325831



como recubrimiento sobre la superficie de una base, se ca-
lienta el recubrimiento para solidificarlo, una composición
resinosa no espumable es aplicada sobre el recubrimiento
solidificado y el inhibidor es entonces aplicado a porcio-
5 nes de dicha película resinosa no espumable.

7.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
ra de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el inhibidor
es al menos parcialmente soluble en al menos un componente
de la composición resinosa espumable a la temperatura de
10 descomposición del agente de expansión.

8.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
ra de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el inhibidor
se aplica por impresión en forma de un dibujo.

9.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
15 ra de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la composición
resinosa espumable es un polímero de cloruro de vinilo y el
calor para descomponer el agente de expansión es suficiente
para fundir dicha composición resinosa.

10.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
20 ra de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el agente de
expansión es un compuesto azo que tiene una temperatura de
descomposición de al menos 93°C.

11.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
25 ra de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el agente de
expansión es un compuesto nitroso que tiene una temperatura
de descomposición de al menos 93°C.

12.- Un procedimiento de acuerdo con cualquier
30 ra de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el agente de
expansión es una hidrazida que tiene una temperatura de des-
composición de al menos 149°C.

325831



13.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el agente de expansión es un compuesto guanílico, que tiene una temperatura de descomposición de al menos 93°C.

5 14.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el agente de expansión es 1-1' azobisformamida.

10 15.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el inhibidor aumenta la temperatura de descomposición del agente de expansión en al menos 14°C.

16.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el cual el inhibidor es un ácido orgánico dibásico.

15 17.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el cual el inhibidor es un anhídrido de ácido orgánico.

20 18.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual el inhibidor es un alcohol polihidroxílico.

19.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual el inhibidor es una policetona.

25 20.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual el inhibidor es una amina cíclica.

21.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es 2-mercapto-benzotiazol.

30 22.- Un procedimiento de acuerdo con cual-

325831



quiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es alizarina.

5 23.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es N,N'-disalicilideno-1,2-propionodiamina.

24.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es alfa-nitroso-beta-naftol.

10 25.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es 1,8-dihidroxi antraquinona.

15 26.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14, en el cual el agente formador de quelatos es acetoacetanilida.

27.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es plomo.

20 28.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es zinc.

29.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es cobalto.

25 30.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es estaño.

30 31.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es aluminio.

325831

23



32.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 14 y 21 a 26, en el cual el metal es cadmio.

5 33.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12 y 21 a 26, en el cual el metal es níquel.

34.- UN PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PRODUCTO DE ESPUMA CELULAR.

10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de sesenta y seis hojas escritas por una sola de sus caras.

Madrid,

23 ENE 1967

P. A.

[Handwritten signature]

325831

325831

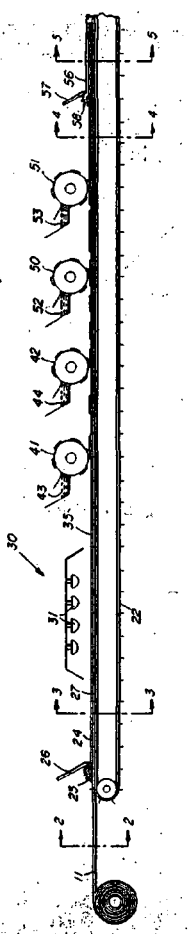


FIG. 1

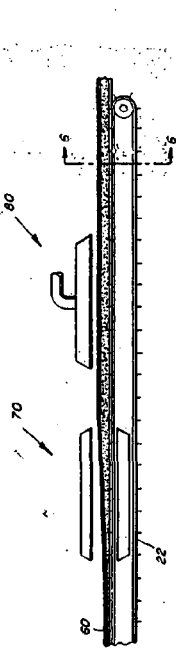


FIG. 2

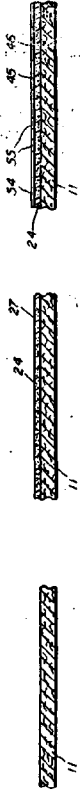


FIG. 3

FIG. 4

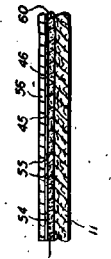


FIG. 5

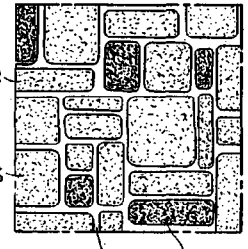


FIG. 6

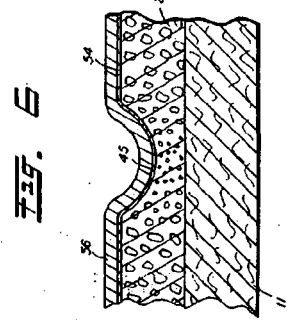


FIG. 7

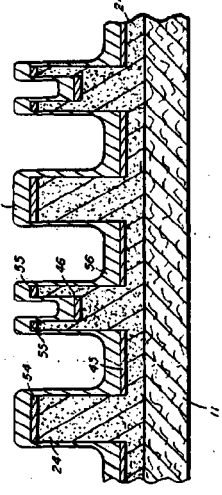


FIG. 8

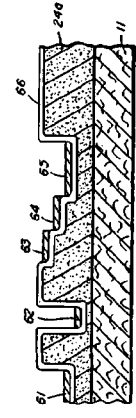


FIG. 9

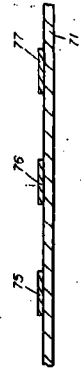


FIG. 10

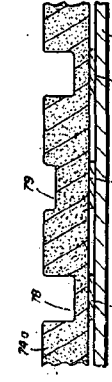


FIG. 12

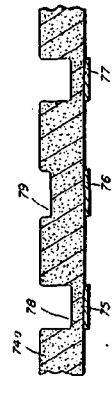


FIG. 13

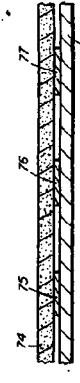


FIG. 11

Handwritten signature or initials