

SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I.P.C.  
CLASE D06 B32  
SUBCLASE M b

377475

P.- 44.202

B 12841  
Case 918  
VMP (VMP)

**Memoria descriptiva**



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de CONGOLEUM INDUSTRIES, INC.

entidad / ~~HEXAGONAL~~ norteamericana

con domicilio en 195 Belgrove Drive, Kearny, Nueva Jersey,  
Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA DISPOSICION  
RESINOSA RESISTENTE AL DESGASTE, DE MULTIPLES CAPAS".

(Clase Internacional D06n B32b)



Das láminas de composiciones resinosas han encontrado una extensa utilización como revestimientos decorativos y resistentes al desgaste, para una extensa gama de productos. Dichas láminas se utilizan extensamente, por ejemplo, como revestimientos de paredes, pisos y mesas, cubiertas de libros, recipientes decorativos, como tejidos para su empleo en almohadillados, vestidura e interiores de automóviles, y utilizaciones semejantes. En muchos casos las láminas de composición resinosa se aplican o forman sobre soportes tales como telas, papel, fieltro, metal, madera, vidrio y sustancias semejantes. Estos materiales de soporte tienen muchas misiones, siendo la más común el añadir resistencia y utilidad. Es una práctica común el realzar la superficie de dichas láminas para comunicarlas un atractivo adicional y, en muchos casos, también una utilidad más amplia. Son característicos de los tipos de relieves aquellos que simulan cuero o tejido texturado, tal como lino. En algunos casos, las zonas realizadas se rellenan con tinta pigmentada mediante técnicas conocidas como "españolización" (spanishing) o "impresión de los valles".

La introducción de composiciones resinosas celulares ha llevado a su incorporación en productos tales como los indicados, o bien solas o en combinación con capas de desgaste, superficiales, de composiciones resinosas no celulares y/o bandas de soporte. La lámina de espuma celular imparte al producto diversas propiedades deseables, según el tipo de espuma celular, tales como una resiliencia elevada y buena sensación o tacto.

El realce de las láminas de composición resi-

377475

29 FEB 1970



5 nosa se efectúa, convencionalmente, con un rodillo o placa de realzar, que ha sido grabado o tratado de otra forma, para crear el diseño deseado en alto relieve, sobre su superficie. La lámina y/o la superficie de realce se calienta y el dibujo se prensa en la lámina ablandada por el calor.

10 Se han sugerido diversos métodos para fabricar productos espumosos celulares que tienen una superficie texturada o realzada, sin utilizar rodillos de realzar. Los rodillos de realzar son caros de fabricar y, cuando se combinan con una operación de "impresión de los valles" son difíciles de controlar. En algunos casos se desea imprimir un dibujo y después realzar en concordancia con el dibujo. Tales operaciones requieren un equipo muy complicado. Además, el realce de superficies curvas o irregulares es muy difícil.

15 Una técnica de realce, que ha llegado a ser conocida como realce químico, y que ha demostrado constituir una gran mejora sobre los procedimientos de la técnica anterior, se describe en las Patentes de EE.UU. 20 3.293.094 y 3.093.108. En este procedimiento, la temperatura de descomposición de un agente químico de soplado, disperso en una composición resinosa de un polímero, se controla aplicando un inhibidor a la superficie de la composición. La aplicación subsiguiente de calor descom 25 pone selectivamente el agente de soplado, dando como resultado, por ello, la formación en el producto final de zonas o bien hundidas o bien elevadas, en los puntos de aplicación del inhibidor.

30 En muchos casos, los productos realzados se



han recubierto con una capa protectora, transparente, que actúa proporcionando resistencia al desgaste, resistencia al ataque por productos químicos caseros, resiliencia y resistencia a las manchas, etc. Aunque la mayoría de las capas de desgaste de la técnica anterior se han comportado satisfactoriamente, su utilización ha adolecido de ciertas desventajas cuando su espesor ha excedido de unos 0,35 mm. Así, la fluidez de composiciones típicas de capas de desgaste de tal espesor, a las temperaturas de tratamiento, ha ocasionado el que la composición de la capa de desgaste fluya y rellene parcialmente las zonas rebajadas, desarrolladas en los productos realizados químicamente. Como resultado, ocurre una reducción sustancial en la fluidez y grosor del realce. Aunque podría esperarse que calandrando capas de desgaste conteniendo cargas, que pudieran laminarse al gel espumable podría superarse este problema, tales láminas calandradas exhiben una excesiva resistencia o "ranurado" y, por consiguiente, son incapaces de ajustarse fácilmente a los realces y, en muchos casos, actúan como puente de las zonas rebajadas (realzadas). Al objeto de compensar esta excesiva resistencia, se han utilizado, necesariamente, capas de desgaste de menor espesor, restringiendo de esta manera, severamente, la capacidad de aplicación del producto final en zonas de uso pesado, donde se requieren capas de desgaste mas robustas y mas resistentes.

Las concentraciones más elevadas de plastificantes, que pretenden mejorar la flexibilidad y fluidez de tales capas de desgaste, han influido de forma adversa sobre el tacto o sensación del producto final, así co

377475

22



5 mo también sobre la resistencia a las manchas de la capa de desgaste. Además, la mayoría de las composiciones de plastisoles que se han utilizado como capas de desgaste, han sido transparentes. La transparencia permite observar el dibujo impreso por debajo de la superficie de la capa de desgaste y compensa, de esta manera, la definición reducida de las zonas realzadas. Sin embargo, aumentando la apariencia impresa, las zonas transparentes reducen a un mínimo la apariencia geométrica natural, continua, que se desea posea el producto final.

10 El principal objeto de esta Invención es proporcionar un revestimiento superficial realizado de nueva construcción. Otro objeto es el de proporcionar una capa de desgaste para tal revestimiento que proporciona un excelente resultado y unas excelentes características decorativas, superando las desventajas presentes en las composiciones de capas de desgaste de la técnica anterior. Otro objeto es el de mantener, en estos nuevos productos, las ventajas que se derivan de las técnicas de realce químico. Otros diversos objetos y ventajas de esta Invención, resultarán evidentes de la descripción detallada de la misma.

15 Se ha descubierto actualmente que es posible fabricar productos resinosos de espuma celular, superiores, que tienen superficies realzadas, poniendo en contacto la superficie de un polímero resinoso que contiene un agente de soplado, descomponible por el calor, disperso en él, con un inhibidor de dicho agente de soplado, aplicando un recubrimiento de una capa de desgaste resinosa, traslúcida, decorativa, de unos 0,35 mm de espesor



27.08.

como mínimo, como se describe mas adelante, y aplicando después calor al conjunto al objeto de efectuar la descomposición del agente de soplado y la expansión resultante sobre la superficie de la composición resinosa, así como fundir la capa de desgaste protectora.

Ha de apreciarse que los productos resultantes combinan las ventajas que derivan, típicamente, de las técnicas de realce químico con las características únicas de resultado, exhibidas por las composiciones de las capas de desgaste, especificadas. Así pues, este descubrimiento hace posible la fabricación de productos que tienen superficies realzadas, que pueden estar en concordancia completa con un dibujo impreso. Además, el descubrimiento hace posible la utilización de cualquier tipo de aparato de impresión como agente productor del realce, eliminando con ello la necesidad de rodillos de realzar y equipo relacionado, costosos. Además, permite la producción de realce de una superficie, sin ejercer presión sobre dicha superficie independientemente de la forma o contorno de la superficie.

Las capas de desgaste, únicas, que se aplican a estos productos exhiben una superior resistencia al desgaste, al ataque por los productos químicos caseros, una superior resiliencia y una superior resistencia a las manchas. Es de gran importancia el que estas capas de desgaste son suficientemente fluidas a las temperaturas utilizadas para descomponer el sistema de soplado, de forma que las permite fluir fácilmente y ajustarse a los realces que se desarrollan seguidamente. Como resultado, tales capas de desgaste son capaces de ser aplicadas en es-

377 475



5 pesores mas grandes que las capas de desgaste de plasti-  
soles, convencionales, proporcionando, con ello, una pro-  
tección adicional en zonas de aplicación de rendimiento  
máximo. Proporcionan una definición aumentada de las re-  
giones realizadas, en comparación con los productos con-  
vencionales, a espesores de la capa de desgaste, compara-  
bles. Exhiben un mejor tacto y una resistencia a las man-  
chas mejorada, como resultado de las bajas concentracio-  
nes de plastificantes, que pueden ser utilizadas en su  
10 formulación. La translucidez de estas capas de desgaste  
las permite enmascarar el aspecto impreso del producto  
realzado, mientras que todavía exhibe la apariencia tex-  
turada, que se desea. Además estas capas de desgaste pue-  
den mostrar una amplia variedad de efectos decorativos.

15 El número de productos que pueden obtenerse me-  
diante el procedimiento de esta Invención es ilimitado.  
Estos productos pueden utilizarse en revestimientos de  
pisos, paredes, mesas y semejantes y, en efecto, siempre  
y cuando se requieran láminas resinosas plásticas o com-  
20 posiciones que muestren una resistencia superficial al  
desgaste. Muchas aplicaciones adicionales de esta Inven-  
ción serán evidentes para los expertos en la materia.

25 La Invención será mejor comprendida a partir  
de la siguiente descripción detallada de la misma, junto  
con los dibujos, auto-explicativos, que se acompañan y en  
los que:

La Figura 1 es un diagrama del proceso de fa-  
bricación de una realización típica del procedimiento de  
esta Invención, y

30 La Figura 2 es una vista en corte transversal



a escala ampliada del producto final realizado. 27

5 La banda soporte utilizada depende en gran manera del producto a fabricar. Si la banda soporte ha de permanecer como parte del producto acabado, entonces puede estar constituida por una composición resinosa, lámina afieltrada, tejida o género de punto, o semejantes. Cualquier composición resinosa, termoplástica o elastomérica con la que pueda fabricarse una lámina, puede emplearse para hacer láminas soporte para su empleo en la Inven-

10 ción. Son resinas típicas, que pueden componerse con plastificantes y cargas y laminarse formando una hoja, resinas tales como copolímeros de butadieno-estireno, clo

15 ropreno polimerizado, poli(cloruro de vinilo), poli(acetato de vinilo), copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo y semejantes. En algunos casos, composiciones resinosas desechadas y degradadas pueden ser aprovechadas, transformándolas en láminas que pueden usarse como lámi-

20 nas soporte para fabricar productos, conforme a la Inven-

25 ción.

20 Como se ha indicado, las láminas soporte adecuadas incluyen también, tejidos planos formados con fibras tales como algodón, lana, asbesto y diversas fibras sintéticas. En aquellos casos en que se utilizan tejidos flojamente urdidos, como arpillera, el tejido puede

25 encolarse para evitar el paso de la composición de recubrimiento a través de las aberturas existentes entre las fibras, utilizando las composiciones de encolado convencionales utilizadas en la Industria textil, o una aplicación muy viscosa de la composición de recubrimiento que

30 ha de aplicarse. El recubrimiento puede secarse o endu-

377 475

22 AB



recerse rápidamente antes de su paso a través del tejido.

A veces es deseable y particularmente cuando la base es una lámina de fieltro, aplicar una capa de cola antes de la aplicación del primer recubrimiento. La capa de cola sirve como una capa de barrera para evitar la emigración del impregnante del fieltro a la capa. Además, la capa de cola sirve para proporcionar una buena adhesión entre la lámina de base y la primera capa. La capa de cola se aplica, preferentemente, como emulsión acuosa de una resina adecuada, aunque puede aplicarse como plastisol o semejante. Las resinas acrílicas y los polímeros de cloruro de vinilo se ha encontrado que son especialmente útiles a este objeto.

Si el soporte ha de ser separado del producto final, es, preferentemente, un papel de desprendimiento. Tal papel tiene, convencionalmente, un recubrimiento sobre su superficie, que permite que la lámina plástica se se despreque fácilmente desde el papel. Típicos recubrimientos utilizados son arcillas, composiciones de silicona, poli(alcohol vinílico), y composiciones especiales semejantes, bien conocidas en la técnica.

Según la Invención, se aplica a la base una composición polímera resinosa, espumable. El aglutinante resinoso es, preferentemente, uno que sea coalescente o funda en una película continua, mediante la aplicación de calor, ya que esto permite la gelificación de la composición produciendo una buena superficie de impresión. En esta Memoria y en las reivindicaciones el término "fundido" se entiende significa aquel estado que se consigue en una composición resinosa durante la transición desde una

5378

377 475

22 APR



dispersión o suspensión, al azar, de partículas discretas de resina en el plastificante hasta una de una consistencia homogénea y viscosidad y características reológicas uniformes.

5                   La composición espumable es, asimismo, preferentemente una dispersión de resina en un medio líquido. El medio de dispersión puede ser agua en el caso de un látex acuoso, un disolvente orgánico como un organosol, o un plastificante como un plastisol. Los mejores resultados han sido obtenidos con una dispersión de resina en un plastificante a lo que se denomina convencionalmente un plastisol. Un plastisol tiene una fluidez apreciable a temperatura ambiente normal, pero se transforma por el calor en una masa termoplástica fundida, flexible, y tenaz. Los plastisoles son los preferidos, dado que es innecesario eliminar grandes volúmenes de excipientes, como es necesario con un látex o un organosol. La composición puede ser también una mezcla de mezcla seca y agente de soplado. La mezcla seca está formada por partículas resinosas que tienen plastificante absorbido sobre su superficie. La mezcla seca, con la adición de estabilizador, pigmentos y sustancias semejantes puede mezclarse con el agente de soplado y distribuirse sobre una base, en una capa uniforme. La capa se calienta después para formar o bien una lámina porosa o para fundirla parcial o completamente en una lámina sólida. El inhibidor puede aplicarse entonces a la lámina así formada, de cualquier manera adecuada. Con la modificación de la lámina porosa, la penetración del inhibidor se simplifica debido a la naturaleza porosa de la lámina. Tales láminas se calientan ha-

10

15

20

25

30

377475

22 APR



bitualmente, despues de esto, y se someten a una operaci3n de prensado para densificar la l3mina.

Las resinas preferidas y m3s ampliamente utilizadas para revestimientos superficiales son los pol3meros de cloruro de vinilo. Los pol3meros de cloruro de vinilo pueden ser o bien homopol3meros sencillos, sin mezcla, de cloruro de vinilo, o copol3meros, terpol3meros o semejantes del mismo, en los que la estructura pol3m3rica esencial del poli(cloruro de vinilo) est3 interdispersa a intervalos, con los restos de otros compuestos con insaturaci3n etil3nica, polimerizados con 3l. Las propiedades esenciales de la estructura polim3rica del poli(cloruro de vinilo) se retienen si no se copolimeriza con 3l mas de un 40 por ciento, aproximadamente, del comon3mero extra3o. Aunque se prefieren tales resinas de cloruro de vinilo, como es evidente, las composiciones pueden prepararse con cualquier resina que puede espumarse con un agente de soplado, y la Invenci3n no ha de interpretarse como que queda limitada a una determinada resina o grupo, ya que muchos otros tipos y grupos de resinas pueden ocurrirseles a los expertos en la materia y la resina particular escogida, no formar parte de la Invenci3n. Sin embargo, otras resinas que pueden mencionarse son: Polietileno; polipropileno; metacrilatos; caucho sint3tico, tal como neopreno, silicona, SBR y nitrilo; poliuretanos; poliamidas; poliestireno; fen3licas, urea-formaldehidos; 3steres celul3sicos; ep3xidos y siliconas.

A las resinas adaptables para su empleo en la formulaci3n de plastisoles vin3licos se les denomina, habitualmente, resinas de calidad de dispersi3n. Tales



resinas pueden adquirirse teniendo tamaños de partícula que varía entre unas 0,02 micras y unas 2 micras, en contra-  
 posición a las resinas vinílicas de calidad de calan-  
 5 dria que se adquieren en tamaños de partícula que alcan-  
 zan hasta 200 micras. Las resinas de calidad de disper-  
 sión tienen, habitualmente, pesos moleculares superiores a las otras resinas indicadas y poseen una superficie de  
 10 partícula de naturaleza dura y córnea. Son especialmente  
 eficaces los polímeros de cloruro de vinilo que tienen  
 viscosidades específicas superiores a 0,25 aproximadamen-  
 te, y de preferencia, comprendidas entre 0,30 y 0,70, de-  
 terminadas en una solución de 0,4 gramos de resina en 100  
 mililitros de nitrobenceno, a 30°C. (ASTM D1243-60). La  
 15 viscosidad específica es una comparación entre el tiempo  
 de flujo para un control del disolvente, de nitrobenceno  
 puro, respecto al de la solución de nitrobenceno y resina.  
 La viscosidad específica se determina como el tiempo de  
 flujo de la muestra dividido por el tiempo de flujo del  
 control menos 1. La viscosidad específica es una medida  
 20 eficaz del peso molecular relativo del polímero, siendo  
 tanto más elevado el peso molecular cuanto más alta es la  
 viscosidad específica.

En la formulación de composiciones de plasti-  
 25 soles, para su empleo en la Invención, la resina de tama-  
 ño de particular fino, se dispersa uniformemente en una  
 masa de un fluido plastificante. La fluidez de los plas-  
 tisoles viene influida, en parte, por la resina y los plas-  
 tificantes, particulares, seleccionados, pero también es  
 una función de la proporción de plastificante a resina.  
 30 Los plastisoles se hacen menos fluidos a medida que la pro

377 475

22



porción de plastificante a resina, se reduce. Las composiciones de recubrimiento para su empleo en la Invención contienen, preferentemente, de unas 20 a unas 150 partes de plastificantes por 100 partes de resina, siendo particularmente eficaz un margen de unas 50 a unas 80 partes de plastificante por 100 partes de resina. La viscosidad de las composiciones de plastisoles puede reducirse también mediante la adición de pequeñas cantidades de un diluyente volátil que no exceda de unas 10 partes por 100 partes de resina; se requiere que el diluyente no tenga efecto solvatante sobre la resina. Los diluyentes útiles incluyen benceno, tolueno, metil-etil.cetona, disolventes del petróleo, como nafta de V.M. y de P. (zona de ebullición comprendida entre 88 - 135°C) y compuestos semejantes.

Los organosoles para su empleo en la Invención contienen, preferentemente, entre una 20 y unas 55 partes de plastificante por 100 partes de resina, siendo especialmente preferida una proporción comprendida entre unas 30 a 40 partes de plastificantes por 100 partes de resina, mientras que los plastisoles contienen, habitualmente, unas 45 - 150 partes de plastificante por 100 partes de resina. La cantidad de disolvente utilizada depende, en gran manera, de la viscosidad de recubrimiento, mas adecuada para el aparato de recubrimiento utilizado.

La selección del plastificante es importante determinando la resistencia y flexibilidad del recubrimiento e influyendo también en la viscosidad y la estabilidad de viscosidad de la composición, así como en las características espumantes de la composición espumable.



Los ésteres de alcoholes de cadena lineal y cadena ramificada comunican una baja viscosidad y una buena estabilidad de viscosidad. Los plastificantes de tipo aromático, tales como los ésteres de alcoholes alifáticos y ácidos aromáticos, o alcoholes aromáticos y ácidos alifáticos, o alcoholes aromáticos y ácidos aromáticos, son deseables ya que comunican buenas características espumantes a los plastisoles, aunque el empleo de plastificantes altamente aromáticos está limitado, por su tendencia a producir plastisoles de elevada viscosidad. Otros tipos de plastificantes, tales como los ésteres de ácidos inorgánicos, alcohol derivados de colofonia, parafinas cloradas, condensados de hidrocarburos de elevado peso molecular, y semejantes, pueden ser utilizados, asimismo. El plastificante o mezcla de plastificantes se escoge para producir una composición de la viscosidad deseada y/o las características espumantes deseadas. Además, el plastificante debe tener, preferentemente, una presión de vapor baja a la temperatura requerida para fundir la resina. Se ha encontrado que es especialmente satisfactoria una presión de vapor de 2 milímetros de mercurio o menos, a 204°C.

Se incorporan habitualmente en las composiciones de recubrimiento, cantidades pequeñas de estabilizadores, para reducir los efectos de desgradación ocasionados por la luz y el calor. Los estabilizadores a la luz adecuados incluyen ftalato de fenilo, benzoato de fenilo, benzoato de o-tolilo, o-nitrofenol, así como fosfatos orgánicos y otros complejos de metales tales como bario, cadmio, calcio, zinc, estroncio, plomo, estaño y semejan-

377475

22 AB



tes. Los estabilizadores al calor adecuados incluyen sul  
furos y sulfitos de aluminio, plata, calcio, cadmio, mag-  
nesio, cerio, sodio, estroncio y semejantes, leucina, ala-  
nina, ácidos o- y p-amino benzoico y radicales de ácidos  
5 débiles que incluyen ricinoleatos, y abietatos, y sustan-  
cias semejantes. Normalmente las composiciones contienen  
de unas 0,5 partes a unas 5 partes de estabilizador por  
100 partes de resina. El estabilizador en las composi-  
10 ciones espumables puede ejercer influencia sobre la des-  
composición del agente de soplado. Algunos estabilizado-  
res sirven como catalizadores, ocasionando el que la des-  
composición tenga lugar a una temperatura inferior.

Las composiciones de recubrimiento pueden con-  
tener pigmentos, conforme al color particular deseado.  
15 Puede utilizarse cualquiera de los pigmentos orgánicos e  
inorgánicos para composiciones plásticas, conocidos en  
la técnica, Normalmente se emplean de unas 0,5 a unas 5  
partes de pigmentos por 100 partes de resina.

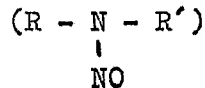
Las composiciones espumables contienen, ade-  
20 más, una cantidad efectiva de agente insuflador. Cuanto  
mayor es la cantidad de agente insuflador, dentro de los  
límites prácticos empleados, tanto mayor es la expansión  
de la espuma. Pueden alcanzarse fácilmente densidades de  
espuma comprendidas entre 0,19 y unos 0,64 g/cm<sup>3</sup>. Tales  
25 resultados se alcanzan con cantidades comprendidas entre  
1 y 20 partes, aproximadamente, de agente insuflador por  
100 partes de resina. Es particularmente eficaz una can-  
tidad de 2 a 10 partes, aproximadamente, de agente insu-  
flador por 100 partes de resina, para producir espumas de  
30 una densidad tal que son las mas deseables para su empleo



en la producción de revestimientos de pisos, según la In-  
vención.

5 Los agentes insufladores son bien conocidos  
en la técnica y el agente insuflador particular seleccio-  
nado, depende, habitualmente, de consideraciones tales co  
mo el costo, la resina y la densidad deseados. Aun cuan-  
do muchos compuestos se descomponen produciendo un gas,  
solamente unos pocos, relativamente, se producen comer-  
cialmente en cantidad. Como agentes insufladores son pre  
10 feridos los compuestos orgánicos complejos que, cuando se  
calientan, se descomponen produciendo un gas inerte y de-  
jando residuos que son compatibles con la resina. Tales  
sustancias tienen la propiedad de descomposición en una  
zona estrecha de temperaturas, lo que es especialmente de  
15 seable para obtener una buena estructura de espuma.

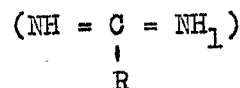
Los tipos característicos de agentes insufla-  
dores que pueden mencionarse, incluyen compuestos nitroso  
sustituídos.



20

hidrazidas sustituidas ( $RSO_2NHNHR'$ ), azo compuestos sus-  
tituidos ( $R-N=N-R'$ ), azidas de ácido ( $R - CON_2$ ), compues-  
tos guanílicos

25

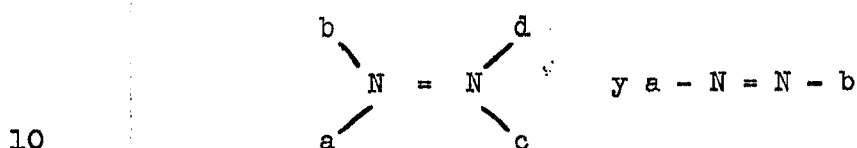


30

y compuestos semejantes en los que R y R' son hidrógeno ó  
grupos hidrocarbonados que contienen, habitualmente, de  
uno a diez átomos de carbono.



Los agentes de soplado que han encontrado el más amplio uso, son aquellos compuestos que tienen los enlaces  $\langle \text{N} - \text{N} \rangle$  ó  $-\text{N} = \text{N} -$ , que se descomponen a temperaturas elevadas, produciendo un gas inerte, de alto contenido en nitrógeno. Estos compuestos tienen la fórmula general



en las que a, b, c, y d, son grupos hidrocarbonados, que contienen, preferentemente, hasta diez átomos de carbono, o hidrógeno, siendo uno de los grupos, por lo menos, un grupo hidrocarbonado. Muchos de estos grupos hidrocarbonados contienen grupos nitrogenados adicionales, como hidrazido, amido, nitro, nitrilo y semejantes. La presencia de tales grupos es deseable también, dado que pueden reaccionar fácilmente con el inhibidor, para formar derivados que tienen diferentes temperaturas de descomposición.

Los agentes de soplado típicos, con sus zonas de temperatura de descomposición, se indican en la Tabla I:

TABLA I

25

Agente	Temperatura de Descomposición °C
Azodicarbonamida $(\text{NH}_2 \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} = \text{N} = \text{N} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{NH}_2)$	163 - 204
p,p'-oxibis(benceno sulfonil hidrazida)	149 - 154

30

377475

TABLA I (continuación)



	Agente	Temperatura de Descomposición °C
5	p,p'-oxibis(benceno sulfonil semi-carbazida)	149 - 163
	Azobisisobutironitrilo	102 - 121
	N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida	38 - 104
10	Diazoaminobenceno	100 - 130

Agentes insufladores adiciones, que pueden citarse, son : N,N'-dinitrosopentametenotetramina, bicarbonato de amino guanidina, p,p'-tiobis(benceno-sulfonhidrazida), p,p'-difenilmetano-disulfonhidrazida, benceno m-disulfonhidrazida, benceno sulfonhidrazida, terftalazida, benzazida, p-terc-butyl benzazida, ftalazida, isoftalazida, 1,3-difeniltriazina, azohexahidrobenzonitrilo, ester dietílico del ácido azo dicarboxílico, naftaleno-1,5-disulfonil hidrazida, y biuret.

Los agentes de soplado para su empleo en la invención deben descomponerse en una cantidad efectiva, a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de la resina utilizada. Los agentes de soplado preferidos son aquellos que descomponen por encima del punto elastomérico de la composición de resina, ya que esto permite, al menos, una gelificación parcial del recubrimiento espumable, de manera que puede imprimirse fácilmente, sobre su superficie, un sideño. Tales agentes de soplado se descomponen habitualmente, por encima de 93°C. Como ilus

377 475

22 AB



tración, con los polímeros de cloruro de vinilo preferidos, puede utilizarse un agente de soplado que se descomponga entre unos 149°C y unos 232°C. La temperatura mínima de descomposición inicial debe ser lo suficientemente elevada para evitar un desprendimiento prematuro de gas durante el tratamiento. En algunos casos, puede utilizarse con ventaja una combinación de agentes de soplado.

Es una práctica común el añadir aceleradores o catalizadores a las composiciones para acelerar la descomposición de los agentes de soplado, reducir la temperatura de descomposición y/o estrechar la zona de temperatura de descomposición. Los aceleradores comunes son diversas sales metálicas, como el fosfito dibásico de plomo, el estearato dibásico de plomo, el ftalato dibásico de plomo, el acetato dibásico de plomo, el estearato de plomo, el acetato de plomo, el óxido de plomo, el maleato tribásico de plomo, el naftenato tetrabásico de plomo, el fumarato de plomo, el 2-etil hexoato de plomo y otras sales de plomo semejantes, el laurato de zinc, el óxido de zinc, el estearato de zinc, el carbonato de zinc, el 2-etil hexoato de zinc, el di-n-octoato de zinc, el naftenato de zinc, y sales de zinc similares, el octoato de cadmio, el óxido de cadmio, el acetato de cadmio, el naftenato de cadmio, el estearato de cadmio, el estearato de bario, el estearato de calcio, el estearato de níquel, el estearato de aluminio, el estearato de magnesio el estearato de estaño, el maleato de dibutil estaño, y el óxido de dibutil estaño. Estos agentes pueden servir también de estabilizadores, para la composición, En la Memoria Descriptiva y en las reivindicaciones, la expresión "agen



te de soplado" se entiende que incluye no solamente el propio agente de soplado o producto químico, sino también la combinación de un agente de soplado con un acelerador.

5 La composición espumable se forma en una película del espesor deseado y después se calienta para gelificar la composición y obtener una buena superficie de impresión para la aplicación del inhibidor. En esta Memoria y en las Reivindicaciones, el término "gel" 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 se limita, así como el tiempo y la temperatura, para evitar la descomposición del agente de soplado en la composición. Cuando se utiliza la composición preferida de poli(cloruro de vinilo), la temperatura de la composición se eleva, preferentemente, hasta unos 115 - 135°C. Generalmente, la temperatura real del horno puede ser una temperatura algo más alta. Si la composición espumable ha de formarse en una película auto-soportante, entonces la temperatura puede, convencionalmente, ser lo bastante elevada para fundir la composición.

El grado de espumación de una formulación de plastisol típica, utilizando diferentes concentraciones de agente de soplado, se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Partes de Azodicarbonamida por 100 partes de resina	Relación de espesor de la espuma a espesor original	Densidad (gramos por cm <sup>3</sup> )
---	---	--

30

0,0

1/1

1,28

377475



TABLA 2 (continuación)

	Partes de Azodicarbo- namida por 100 partes de resina	Relación de espesor de la espuma a es- pesor original	Densidad (gramos por cm <sup>3</sup> )
5	0,1	1,33/1	0,96
	0,5	2/1	0,64
	1,0	3/1	0,43
	2,0	4,5/1	0,28
10	3,0	6,5/1	0,20
	5,0	9,3/1	0,14

Se ha encontrado que la densidad, desde unos 0,16 a unos 0,48 gramos por cm<sup>3</sup>, proporciona los productos más útiles.

La Tabla 3 da las relaciones preferidas de temperatura y tiempo, empleando la resina de poli(cloruro de vinilo) preferida :

TABLA 3

	Estado de la Película <sup>1</sup>	Temperatura de la resina °C	Temperatura del horno (°C)-Aire Circulante	Tiempo de exposición (segundos)
25	Punto elasto- mérico	115 - 149	121 - 204	10 - 200
	Fundido	171 - 191	177 - 232	60 - 240
	Insuflado	171 - 204	177 - 232	60 - 240

<sup>1</sup> plastisol de 0,35 mm sobre una base de fieltro celulósico de 6,35 mm, impregnada con el 9 por ciento de aceta-



to de vinilo y 30 de hidrocarburos de petróleo. La muestra se mantuvo sobre un tamiz de alambre, en el horno.

5. El tiempo requerido para alcanzar el punto elastomérico depende en parte del espesor de la película y de la base particular, como se indica en la Tabla 4:

TABLA 4.

10	Base	Espesor de la película (mm)	Tiempo / Temperatura (segundos/°C)
	A <sup>1</sup>	0,20	45/ 149
	A <sup>1</sup>	0,35	69/ 149
	B <sup>2</sup>	0,35	90/ 149

15

A<sup>1</sup> Un fieltro celulósico de 0,63 mm de espesor, cada uno, impregnado con el 25 por ciento de homopolímero de acetato de vinilo.

20

B<sup>2</sup> Un fieltro celulósico de 1,09 mm de espesor conteniendo el 5 por ciento de una resina de urea-formaldehído curada, y el 25 por ciento de un polímero de butadieno-acrilonitrilo.

25

Aún cuando la composición espumable se describe como que se aplica, como recubrimiento, a la base, es evidente que esta composición puede aplicarse asimismo como lámina pre-formada, o la composición puede moldearse, extruirse, calandrarse o darle de otra manera cualquier forma deseada, según sea el empleo final del producto.

30

El inhibidor para el agente insuflador se

377 475



aplica a una superficie de la composición resinosa de polímero en cualquier dibujo deseado. El inhibidor se aplica, preferentemente, en un vehículo líquido lo que permite un mejor control de la concentración de inhibidor aplicada. Si el inhibidor no es soluble en el vehículo, puede dispersarse con dicho vehículo en la técnica convencional utilizada para la fabricación de pinturas, para producir una dispersión fina. Uno de los más fáciles métodos de aplicación de la composición que contiene el inhibidor, consiste en utilizar cualquiera de las técnicas de impresión convencionales, tales como pantalla de seda, offset, o impresión directa por rotograbado. Como se ha indicado anteriormente, la composición de inhibidor puede ser transparente o pigmentada. Se formula convenientemente a la manera de una tinta de imprimir. Tales composiciones contienen, habitualmente, un vehículo para el pigmento, tal como una resina vinílica, y, en algunos casos, un plastificante para la resina, para proporcionar buena adhesión a la superficie de impresión. El inhibidor para el agente de soplado es un agente que altera la temperatura de descomposición del agente de soplado en la zona de la composición espumable, por encima o por debajo del lugar donde se deposita. Variando la concentración de inhibidor, el espesor de su aplicación o su grado de aplicación o de penetración (solubilidad o difusibilidad) en la composición espumable, puede controlarse el grado de supresión o aceleración de la descomposición del agente de soplado, para producir capas de espuma de diversas alturas o espesores. Pueden obtenerse efectos de dibujos inusitados, cuando la composición espumable se imprime con un dibujo



multicolor en el que algunas de las composiciones de tinta contienen cantidades variables de inhibidor y otras no contienen inhibidor alguno.

5 La elección de un inhibidor para el agente de soplado depende de cierto número de factores. Los más importantes son: El agente de soplado particular utilizado en el sistema, el estabilizador y plastificante existentes en la composición y la temperatura de fusión y descomposición de la resina. Ya que todos estos factores

10 ejercen su papel, es importante determinar lo adecuado de cualquier sistema particular, mediante un ensayo sencillo. La composición espumable a ensayar se recubre, o se aplica de otra forma, sobre una base, se calienta para gelificar o endurecer parcialmente la composición, si esto puede llevarse a cabo sin descomponer el agente de soplado. Se aplican después, sobre la superficie del recubrimiento gelificado, líneas paralelas, espaciadas, de la tinta de ensayo que contiene el inhibidor, a diversas concentraciones, como, por ejemplo, 5, 20 y 50 por ciento

15 del inhibidor. La muestra se calienta entonces cuidadosamente para fundir la composición y descomponer el agente de soplado en las zonas deseadas. El efecto del inhibidor particular, con la composición y condiciones particulares, pueden apreciarse fácilmente examinando un corte transversal de la lámina. Por regla general, se desea tener al menos 112C de diferencia entre la temperatura a que el agente de soplado se descompone y aquella a que se descompone el agente de soplado inhibido. Si se utiliza un agente de soplado que descompone por debajo de la temperatura de gelificación de la composición, el inhibidor

20

25

30

377 475

22



puede aplicarse a la base y después aplicar la composición espumable sobre el inhibidor. Alternativamente, el inhibidor puede aplicarse a la superficie del recubrimiento viscoso, espumable, antes del calentamiento.

5

La composición química de los agentes de soplado varía ampliamente y, por consiguiente, el tipo de compuesto utilizado como inhibidor variará. Como se ha indicado anteriormente, puede llevarse a cabo un ensayo sencillo para determinar el grado de utilidad de cualquier compuesto en particular. Los compuestos que se ha encontrado son eficaces como inhibidores, para alterar las temperaturas de descomposición de los agentes de soplado y que contienen los enlaces  $-N = N-$  ó  $\langle N - N \rangle$ , son los grupos siguientes :

10

15

20

25

30

(1) Acios orgánicos y en especial ácidos tales como maleico, fumárico, adípico, málico, cítrico, salicílico, trimelítico, piromelítico, malónico, 1,2-ftálico, antranílico, oxálico, fórmico, furoico, benzoico, 2,6-dihidroxibenzoico, sórbico, levulínico, esteárico, mirístico, trimésico, oleico, octanoico, o-nitrobenzoico, isosebácico y glutárico, ácido trans-1,2-diamino ciclohexano tetraacetico monohidrato, 4-metoxibenzoico, dihidroxitartárico, o-aminobenzoico, m-áminobenzoico, p-aminobenzoico, l-naftoico, tereftálico, di-mandélico, azeláico, nitrilotriacético, tricloroacético, barbitúrico, 2-piridincarboxílico, 2,3-piridindicarboxílico, ácido ascórbico y ácido abiético. Como regla general, los ácidos mas útiles son aquellos que tienen al menos dos grupos carboxilo o los que tienen al menos un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y que poseen de 2 a 12 átomos de



carbono.

(2) Haluros orgánicos que contienen, preferentemente, de 2 a 20 átomos de carbono y en especial los cloruros tales como cloruro de monoácido de anhídrido tri  
5 melítico, cloruro de estearoilo, cloruro de ftaloilo, cloruro de benzoilo, cloruro de palmitoilo, cloruro de cina-  
moilo, cloruro de fumaroilo, cloruro de 1-naftoilo, cloruro de terftaloilo, cloruro de p-nitrobenzoilo, cloruro  
de 4-metoxibenzoilo, cloruro de isoftaloilo, cloruro de  
10 terftaloilo, cloruro de tricloroacetilo, bromuro de bromoacetilo, cloruro de cloroacetilo, cloruro de fenilace-  
tilo, bromuro de acetilo, cloruro de n-butioilo, cloruro de propionilo, cloruro de isovalerilo, cloruro de n-vale-  
rilo, bromuro de 2-bromopropionilo, cloruro de dicloroa-  
15 cetilo, cloruro de oxalilo, cloruro de latroilo, cloruro de miristoilo, cloruro de palmitoilo, cloruro de succini-  
lo, cloruro de hexanoilo, cloruro de hidrocinaoilo, cloruro de adipilo, cloruro de iso-butirilo, cloruro de 4-  
metil-n-valerilo, cloruro de crotonilo, cloruro de 2-clo-  
20 ropropionilo, cloruro de 2-fenoxipropionilo, cloruro de fenoxiacetilo, bromuro de propionilo, bromuro de iso-buti-  
rilo, bromuro de n-valerilo, bromuro de 2-bromo-2metilpro-  
pionilo, cloruro de sebacilo, cloruro de ciclohexanocar-  
bonilo, cloruro de etil oxalilo, cloruro de 10-undecenoilo,  
25 cloruro de undecanoilo, bromuro de benzoilo, bromuro de m-bromobenzoilo, cloruro de o-clorobenzoilo, cloruro de anisoilo, cloruro de 2-furoilo, cloruro de 2-naftoilo,  
cloruro de m-bromobenzoilo, cloruro de 2,4-diclorobenzoilo, cloruro de p-fenilazobenzoilo, y cloruro de 1-nitro-  
30 2-antraquinoncarboxilo.

377 475

22



(3) Anhídridos de ácidos orgánicos, preferen-  
temente aquellos que contienen de 2 a 20 átomos de carbono,  
tales como maleico, ftálico, succínico, dianhídrido piro-  
melítico, citracónico, pirotartárico, dodecenil succínico,  
5 trimelítico, tetrahidroftálico, tetracloroftálico, hexahi-  
droftálico, anhídrido endo-cia-biciclo [2,2,1] hept-e-  
end-2,3-dicarboxílico, dianhídrido 3,3', 4,4'-benzofenona  
tetracarboxilo, dianhídrido del ácido 1,2,3,4-ciclopentano  
tetracarboxílico, anhídrido cloréndico, anhídrido dicloro  
10 maleico, anhídrido acético, anhídrido benzoico, anhídrido  
cloroacético, anhídrido propionico, anhídrido n-butírico,  
anhídrido isobutírico, anhídrido n-valérico, anhídrido he-  
xanoico, anhídrido n-heptanoico, anhídrido citracónico,  
anhídrido biciclo (2,2,1)-5-hepteno-2,3-dicarboxílico, an-  
15 hídrido cis-4-ciclohexeno-1,2-dicarboxílico, anhídrido 7-  
oxabiciclo (2,2,1)heptano-2,3-dicarboxílico, anhídrido del  
ácido maleo-pimárico, anhídrido trifluoroacético, anhídri-  
do pirotartárico, anhídrido glutárico, anhídrido dicloro-  
acético, anhídrido itacónico, anhídrido 4-metil-2-ciclohe-  
20 xano-1,2-dicarboxílico, anhídrido tetrabromoftálico, anhi-  
drido 3-nitroftálico, anhídrido tetraiodiftálico, anhídri-  
do naftálico, anhídrido 5-norboreno-2,3-dicarboxílico, an-  
hídrido 3-cloroftálico, anhídrido 4-cloroftálico, anhídri-  
do 4-metilftálico, dianhídrido piromelítico.

(4) Alcoholes polihidroxiados. Los compues-  
25 tos aromáticos polihidroxiados, que constituyen una útil  
sub-clase de alcoholes, contienen preferentemente, dos gru-  
pos funcionales y de 2 a 20 átomos de carbono. Los com-  
puestos representativos incluyen p-aminofenol, pirocate-  
30 quina, resorcina, hidroquinona, pirogalol, floroglucina,



4,terc-butyl-pirocatequina, 2,5-diterciario-butyl-hidroquinona, p-benzoquinona, 1,8-dihidroxiantraquinona, 2,3-naftalenodiol, 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-p-benzoquinona, 2,7-naftalenodiol, 1,3-naftalenodiol, 1,5-naftalenodiol, monoterciario-butyl hidroquinona, alizarina, purpurina, morina, alcohol o-hidroxi-bencílico,  $\alpha'$ -nitroso- $\beta$ -naftol, y p-nitrobenceno-azo- $\alpha'$ -naftol. Los alcoholes alifáticos que pueden emplearse contienen, preferentemente, al menos dos grupos hidroxilo e incluyen maníta, sorbita, glicerina, etilenglicol y dietilenglicol.

(5) Carbohidratos tales como d-maltosa, d-galactosa, d-glucosa y fructosa.

(6) Compuestos nitrogenados como aminas, amidas, oximas y semejantes, tales como etanolamina, ciclohexilamina, bencilamina, piperazina, p-nitroanilina, acetacetanilida, N,N'-disalicilideno-1,2-propanodiamina, etilendiamina, trietilendiamina, N,N-dietilanilina, alfa-benzoin-oxima, dimetilglioxima, alfa-furil-dioxima, difenilcarbazona, salicilaldoxima, carbonato de guanidina, trietilentetramina, N-clorosuccinimida, piperazina, 3,3'-imino-bispropilamina, p-fenilendiamina, nicotina, quinina, quinidina, 8-hidroxiquinileína, piperazina, 1,3-dicloro-5,5-dimetilhidantoína, imidazol, 1,10-fenantrolina monohidrato, p-nitrobenceno-azo-alfa-naftol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, hidrazida ftálica, hidrazobenceno, p-toluen-sulfonhidrazida, e hidrazida del ácido maleico. Estearato de hexadeciltrimetilamonio, cloruro de hexadecilpiridinio, yoduro de 1-etil quinaldinio. Preferentemente la amina es una mono- o poliamina alifática, primaria o secundaria. La porción alifática puede contener un agru-

377473

22



pamiento aromático o cíclico y ser saturado o insaturado. Por ejemplo, los compuestos cíclicos pueden tener de 6 a 10 constituyentes del anillo y pueden tener de 3 a 12 átomos de carbono. Algunas aminas alifáticas terciarias también son aminas útiles.

- 5
- (7) Compuestos que contienen azufre, tales como tioles o mercaptanos, sulfuros, sulfonas, sulfóxidos, ácidos sulfónicos, cloruro de sulfonilo, sulfonamidas, sulfimidias y semejantes, como por ejemplo : 2-mercaptobenzotiazol,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dimercapto-p-xileno, ácido mercaptosuccínico, 1-dodecanotiol, sal de plomo de metanotiol, trimetilolpropano tris(3-mercaptopropionato), disulfuro de benzotiazilo, disulfuro de tetraetiltiuram, butadieno sulfona, dimercaptoacetato de glicol,  $\alpha$ -monotioglicerina, mono
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- sulfuro de tetrametil tiuram, ácido carboxi metilmercaptosuccínico, ácido tiodiglicólico, disulfuro de tetrametil tiuram, etilentiourea, tiourea, difeniltiocarbazona, l-cisteina, sulfimida o-benzoica, sim-difenil-tiourea, ácido  $\alpha$ -naftalensulfónico, ácido 4,4'-bifenildisulfónico, ácido 2-naftalensulfónico, ácido 1-butano sulfónico, ácido m-bencenodisulfónico, tioacetamida, p-toluensulfondiclorimida, 1-etil-2-fenil-2-tiourea, 1,3-dietil-2-tiourea, 1-fenil-2-tiourea, 1,1,3,3-tetrametil-2-tiourea, 1,1-dióxido de 2,5-dihidrotiofeno, cloruro de p-toluensulfonilo, cloruro de 2-naftalensulfonilo, glioxal-bisulfuro sódico, ditionito sódico, bencenotiol, 1-butanotiol, p-toluentiol, 2-naftalentiol, etanotiol, alfa-toluentiol (bencil mercaptano), 3-metil-1.-butanotiol, 1-propano tiol, metano tiol, 2-propanotiol, 1-heptano tiol, 2-metilpropanotiol, ácido mercapto-acético (ácido tioglicólico), 1-



pentanotiol, glutationa, o-toluentiol, m-toluentiol, 1,2-  
 etanodiriol, ácido o-mercaptobenzoico, 2-metil-2-propano-  
 tiol, 2-mercapto-6-nitrobenzotiazol, 6-amino-2-mercapto-  
 benzotiazol, 2-mercaptoetanol, etil mercaptoacetato, o-  
 5 aminobencenotiol, toluen-3,4-ditiol, 1-hexanotiol, 5-  
 amino-2-benzimidazoltiol, 2-benzoxazoltiol, ácido 3-mer-  
 captopropionico, 1-dodecanotiol, 2-mercaptoacetanilida,  
 2-etil-1-hexanotiol, p-clorobencenotiol, mercaptoacetato  
 de metilo, 2,3,quinoxalindirio, 2-furanmetanotiol, 2-  
 10 feniletanotiol, p-terc-butyl bencenotiol, 1-octanotiol,  
 2-(feniltio)quinolina, carbonato de etil 2-mercaptoetilo,  
 ácido 4-mercaptobutírico, 2,3-dimercaptopropanol, 2,3-  
 dihidroxi-1,4-diriolbutano, 3-mercaptopropionato de iso-  
 octilo, tioglicolato de iso-octilo, 1-tioglicerina, áci-  
 15 do tiomálico, tioglicolato de metoximetilo, ácido fenil-  
 mercaptoacético, 2,9-para-mentano ditiol,  $\beta$ -mercaptoeti-  
 lo-3-mercaptociclohexano,  $\beta$ -mercaptoetil-4-mercaptociclo-  
 hexano, 3-cloro-propanotiol-1, pinanilmercaptano, ácido  
 ditiol terftálico, tioglicolato de laurilo, tioglicolato  
 20 de estearilo,  $\beta$ -mercaptopropionato de laurilo,  $\beta$ -mercap-  
 topropionato de estearilo, tioglicolato de hidroxietilo,  
 $\beta$ -mercaptopropionato de hidroxietilo, bis-mercaptoaceta-  
 to de etileno, bis- $\beta$ -mercaptopropionato de etileno, tris-  
 mercaptoacetato de trimetiloletano, trismercaptoacetato de  
 25 trimetilolpropano, tetraquis-mercaptoacetato de pentaerit-  
 rol, tetraquis- $\beta$ -mercaptopropionato de pentaeritrita,  
 31-organoestaño-azufre, mercaptopropionato de dibutilesta-  
 ño, bis(laurilmercaptida-) de dibutil estaño, mercaptida  
 de alcohol estaño, y cloruro de bencil tiouranio.

30

(8) Isocianatos tales como 2,4-tolileno dii-

377 475

22



socianato, p,p'-difenilmetano diisocianato, bitolileno  
diisocianato, metilen bis(4-fenil isocianato), dianisidi-  
na diisocianato, isocianato de fenilo, isocianato de l-  
naftilo, isocianato de p-tolilo, isocianato de p-nitrofe-  
5 nilo, isocianato de 2-naftilo, isocianato de m-tolilo,  
isocianato de o-tolilo, isocianato de p-etoxifenilo, iso-  
cianato de p-bromofenilo, isocianato de o-clorofenilo,  
isocianato de m-clorofenilo, isocianato de p-clorofenilo,  
isocianato de 2,5-diclorofenilo, isocianato de o-etoxife-  
10 nilo, isocianato de o-nitrofenilo, isocianato de 2-bifeni-  
lilo, isocianato de m-nitrofenilo, isocianato de 4-bifeni-  
lilo, isocianato de o-metoxifenilo, isocianato de p-metoxi-  
fenilo, (isocianato de p-metoxifenilo), 2,4-diisocianato de  
tolileno, diisocianato de m-xilileno, diisocianato de p-  
15 xilileno, diisocianato de metilen-di-p-fenilo e isociana-  
to de p-fenilazofenilo.

(9) Cetonas y aldehidos tales como ciclohe-  
xanona, acetilacetona, 1,3-difenil-1,3-propanodiona, 1-  
fenil-1,3-butanodiona, y glioxal. Los compuestos prefe-  
20 ridos, dentro de esta clase, contienen dos grupos funcio-  
nales, es decir, policetonas o polialdehidos.

(10) Compuestos de fosfato y fosfito, tales  
como fosfato ácido de n-butilo, fosfenato de diamil amilo,  
tritiofosfito de trilaurilo, y fosfito de fenilneopentilo.

25 (11) Otros compuestos interesantes que ejer-  
cen acciones de inhibición son 6,6-dimetil fulveno, hexa-  
clorociclopentadieno, 2,4-nitrofenol, cloroformiato de n-  
hexilo, cloroformiato de p-nitrobencilo, maleato de dibu-  
til estaño compuestos de cloro positivo tales como el áci-  
30 do dicloroisocianúrico, el ácido tricloroisocianurico, el



dicloroisocianurato de potasio, N-cloro-p-benzoquinona imina, dicloroamina, y halano. Algunos de estos últimos compuestos están contenidos en los grupos anteriores.

5 Cuando se utilizan agente de soplado que tienen un enlace reducible, como un grupo azo, un agente reductor es un inhibidor particularmente eficaz. Agentes reductores típicos son la hidroquinona, compuestos polihidroxiaromáticos, fenilmdiaminas, hidrazobencenos, ditio  
10 nito de metal alcalino, mercaptanos como el  $\alpha, \alpha'$ -dimercapto-p-xilemp y el ácido mercaptosuccínico, así como los azucares reductores.

Como se ha indicado anteriormente, algo del inhibidor hace que se eleven las zonas con las que está en contacto, por encima de la capa restante, disminuyendo  
15 la temperatura de descomposición del agente de soplado. En algunos caos, si la capa de espuma se caliente a una temperatura superior, esta descomposición, aumentada, puede hacer también que las zonas se aplasten al ser insufladas en exceso. Tales productos aplastados pueden tener,  
20 sustancialmente, el mismo aspecto que si se hubiera evitado la descomposición del agente de soplado.

Los inhibidores no son útiles para todos los tipos de agentes insufladores. El bicarbonato de aminoguanidina se inhibe del mejor modo, con anhídridos tales  
25 como el maleico y el trimelítico; la N,N'-dimetil-N,N'-dinitroso-tereftalamida se inhibe mediante anhídridos semejantes y cloruros tales como elcloruro de tereftaloilo. La p,p-Oxibis(benceno sulfonil hidrazida) se inhibe de  
30 forma particularmente eficaz mediante el anhídrido trimelítico, el cloruro de terftaloilo, el ácido fumático y la

377475

22



5 hidroquinona. El diazonaminobenceno se inhibe mediante los anhídridos maleico y trimetílico y la p,p'-oxi-bis (benceno sulfonil semicarbazida) se inhibe con los anhídridos maleico y trimelítico, el ácido fumárico y el cloruro de tereftalciolo. Es interesante apreciar que inhibidores como éstos, catalizan la descomposición de la H, N'-dinitrosopentametilentetramina, dando por resultado zonas levantadas cuando se utilizan estos inhibidores. Debe tenerse cuidado al seleccionar el inhibidor para obtener los resultados apetecidos.

10 El inhibidor produce una diferencia en la cuantía de la expansión de las zonas con las que está en contacto, en comparación con las otras zonas, cuando se controla el calentamiento de la composición para permitir la expansión diferencial. Esto resulta de un descenso o un aumento de la temperatura de descomposición del agente de soplado puesto en contacto. Las porciones de la capa de composición resinosa sobre las que se aplica el inhibidor serán mas grandes o más pequeñas, debido a esta descomposición diferencial del agente de soplado. El mecanismo químico puesto en juego no es conocido, pero se piensa que el inhibidor reacciona con el grupo o grupos funcionales existentes en el agente de soplado para formar un compuesto o complejo que tiene una temperatura de descomposición diferente de la del propio agente de soplado. Se piensa que el ácido y el anhídrido de ácido actúan de esta manera. Al emplear un agente reductor, el grupo azo se reduce con hidrógeno o un radical hidrocarbonado. Asimismo, el inhibidor puede interferir con la acción del acelerador. Se cree que el acelerador metáli-



co ocasiona la hidrólisis del grupo amido en agentes de  
 soplado tales como la azobisformamida, formando la sal  
 correspondiente. El inhibidor puede retardar o detener  
 esta hidrólisis. Alternativamente, el inhibidor puede  
 5 actuar como catalizador o activador al cambiar la tempe-  
 ratura de descomposición del agente de soplado. Otro mé-  
 todo consiste en utilizar como agente de soplado en la com-  
 posición resinosa, una mezcla de un agente de soplado y  
 un inhibidor o el compuesto formado por una combinación  
 10 tal.

Se aplica a la superficie de tales composi-  
 ciones, un segundo inhibidor que reaccione o interfiera  
 con el primer inhibidor, para hacer que este primer inhi-  
 bidor sea inutilizable para el agente de soplado, que  
 15 vuelve a su temperatura de descomposición primitiva. Un  
 ejemplo típico de una de tales combinaciones podría ser  
 el empleo de un ácido como uno de los inhibidores y de  
 una base como el otro inhibidor. El inhibidor puede for-  
 mar, también, un compuesto con el acelerador utilizado  
 20 para evitar su utilización para disminuir la temperatura  
 de descomposición del agente de soplado. Como ilustra-  
 ción, cuando se utiliza plomo como acelerador, la adición  
 de un donante de iones cloruro ocasiona la formación de  
 una sal de plomo, lo que evita que el plomo actúe como  
 25 acelerador. Se ha encontrado que ciertos agentes quelan-  
 tes, forman quelatos con los aceleradores metálicos, se-  
 parándoles, por ello, del sistema.

Es esencial hacer que la composición, en las  
 zonas de aplicación del inhibidor, tenga una temperatura  
 30 de descomposición que sea lo suficientemente diferente de

377 475

22



la de las restantes zonas de la composición, para permitir una expansión diferencial. La temperatura de fusión de la composición de polímero, por consiguiente, fija el intervalo de temperatura en que es necesario trabajar para obtener una descomposición diferencial.

No es conocida la capacidad del inhibidor para evitar o acelerar la descomposición del agente de soplado cuando se aplica solo a la superficie de la composición espumable. La solubilidad o difusibilidad del inhibidor en la composición espumable a la temperatura de descomposición, es un factor terminante en el proceso. Cuando se utilizan inhibidores que son fácilmente solubles, la cantidad de inhibidor y el porcentaje de concentración del mismo, tienen un efecto acusado sobre el grado de inhibición. Los inhibidores insolubles o ligeramente solubles, pueden molerse finamente, a manera de pigmentos, lo que les hace o bien fácilmente solubles o difusibles a las temperaturas de trabajo.

La cantidad de material utilizado en la tinta, determina, en gran manera, el grado de inhibición de espuma. Se han obtenido resultados particularmente buenos con una cantidad de inhibidor comprendida entre el 5 y el 75 por ciento aproximadamente, de inhibidor. La eficacia del sistema puede mejorarse colocando sobre el inhibidor una capa de barrera, tal como un recubrimiento de una resina acrílica, para evitar la emigración del inhibidor hacia la capa de desgaste, no espumable.

La capa de desgaste utilizada en esta Inven-  
ción es una lámina preformada, auto-soportante, que compren-  
de una material resinoso termoplástico. El aglutinante

resinoso termoplástico puede estar constituido de material resinoso termoplástico, únicamente, pero habitualmente comprende una mezcla de una resina termoplástica y un plastificante.

5 Las resinas que pueden utilizarse en la composición de la capa de desgaste, son idénticas a las descritas anteriormente como aplicables a su empleo en la composición resinosa espumable. Se han encontrado particularmente eficaces para la formulación de la capa de desgaste, los polímeros de cloruro de vinilo. Además, los  
10 estabilizadores al calor y la luz antes descritos, también son aplicables a su inclusión en las composiciones de las capas de desgaste.

15 La composición de la capa de desgaste contiene también, cargas y pigmentos según el color de fondo deseado en especial, en el producto terminado. Son adecuadas cargas inertes tales como sílice, tanto amorfa como cristalina, blanco de España, talco, arcilla, piedra pómez, piedra caliza y sustancias semejantes. Los pigmentos se escogen según el color deseado. Por ejemplo, cuando se desea obtener un fondo blanco, pueden emplearse el dióxido de titanio y el óxido de zinc, o bien solos o con diluyentes tales como el sulfato de bario, el carbonato magnésico, el silicato magnésico y sustancias semejantes.  
20 Para fondos coloreados pueden utilizarse cualquiera de los bien conocidos pigmentos orgánicos e inorgánicos.

25 Se ha descubierto que la presencia de cargas es, virtualmente, esencial para la Invención, con objeto de evitar la contracción y la deformación de la capa de desgaste. La cantidad de carga requerida varía con el ti  
30

377 475

22 ABR



5 po de carga, pero se han obtenidos los mejores resultados cuando la carga se encuentra presente en una cantidad del 25% en peso, por lo menos, de la composición y no supera el 60% de la composición. Tanto más cuanto que, en la  
10 realización preferida de la Invención, se aplica el inhibidor a la superficie de la composición espumable con un diseño impreso, y tal diseño impreso es visible cuando se examina a través de la capa de desgaste, es esencial que la carga sea transparente o translúcida. El talco laminar es una carga de este tipo, especialmente buena.

15 La capa de desgaste se produce preparando gránulos, rodajas, copos o fragmentos semejantes del material de composición resinosa que contiene la carga requerida, recubriendo los copos con un plastisol y calandrand  
20 do después la mezcla para obtener una lámina sin fundir el plastisol. Las rodajas de composición son, preferentemente, multicolores. Las rodajas multicolores de la composición resinosa pueden prepararse convenientemente mezclando lotes separados de composiciones resinosas diferen  
25 temente coloreadas, que después se granulan, y se mezclan los gránulos en las proporciones deseadas obteniéndose la combinación de color que se quiere producir. Los gránulos mezclados se laminan después mediante cualquier medio adecuado, como por paso a través de rodillos de calandria  
30 o extrusión, y a las láminas obtenidas de esta manera se les dá la forma geométrica deseada. Se prefiere que el espesor de las rodajas, gránulos o fragmentos semejantes sea sustancialmente uniforme, y, por consiguiente, es sumamente ventajoso el cortarles de una lámina. El espesor de las rodajas es, preferiblemente, de un tercio a siete

377 475

377 475

22 AB



5 octavos, aproximadamente, del espesor de la capa superficial de desgaste, decorativa, que ha de obtenerse, y resulta particularmente eficaz un espesor de las rodajas, comprendido entre un medio y tres cuartos, aproximadamente. El espesor de la capa de desgaste puede variar, pero el espesor mínimo es de 0,35 mm. Como regla general, el espesor máximo de la capa de desgaste de utilización común, es de 1,27 mm. Además, el tamaño de las rodajas de la composición pigmentada es de especial importancia para obtener el efecto decorativo deseado. El margen preferido en la zona frontal está comprendido entre unos 1,27 mm de diámetro y unos 12,7 mm de diámetro.

15 Las rodajas se recubren después con una composición resinosa líquida. Se han obtenido resultados especialmente deseables con una mezcla que contiene del 25% al 50%, aproximadamente, de composición líquida y del 75% al 50%, aproximadamente, de rodajas, en peso. Se ha encontrado que es particularmente eficaz una proporción del 30% al 40%, aproximadamente, de composición líquida y del 70% al 60%, aproximadamente de rodajas.

25 Conforme a una realización de la Invención, la preparación inicial de la composición resinosa espumable puede llevarse a cabo aplicando una capa de una composición resinosa de polímero que contiene un agente de soplado, a una base, calentando el recubrimiento hasta gelificar, al menos parcialmente, la composición, sin descomponer el agente de soplado para producir una superficie relativamente sólida, e imprimir o aplicar de otra manera, sobre la superficie de la lámina gelificada, una composición que contiene un inhibidor que altera la tem-

30

377475



peratura de descomposición del agente de soplado existente dentro de la composición.

5 Como método alternativo, el agente inhibidor de espuma puede imprimirse o aplicarse de otra manera a una base de soporte y después aplicarse la composición espumable sobre el agente inhibidor. La base puede ser, en este caso, si se desea, una hoja de calco y aplicarse el dibujo formando una calcomanía. Adicionalmente, la composición espumable puede convertirse en una lámina fundida o parcialmente fundida sin descomponer el agente de soplado, como mediante calandrado, y después aplicarse el inhibidor a cualquiera de las dos superficies de la lámina. Como otro método alternativo, puede aplicarse sobre la composición espumable una composición resinosa de polímero, sólida, no espumante, y aplicarse el inhibidor sobre la superficie de la composición sólida. Durante el calentamiento, el inhibidor emigrará a través de la composición que no contiene agente de soplado hacia la capa espumable. Como puede apreciarse en tal sistema, la concentración de inhibidor aplicada habría de ser mayor que si se aplicara directamente a la composición espumable, para obtener el mismo grado de realce.

10

15

20

Respecto a la aplicación de la capa de desgaste, esta segunda etapa del procedimiento de esta Invención puede llevarse a cabo en una diversidad de caminos. Así, la lámina de composición resinosa puede aplicarse directamente a la composición que contiene el inhibidor, con o sin una capa adhesiva. Alternativamente, la capa espumable impresa, puede calentarse para que sea particularmente pegajosa y después, la capa de desgaste ponerse

25

30



en contacto con la capa.

Sin embargo, el método preferido es laminando la hoja de la capa de desgaste a la composición resinosa espumable al tiempo de la formación de la capa de  
5 desgaste. Así pues, la masa viscosa que comprende las rodajas pigmentadas y la composición resinosa, se alimenta a un par de rodillos de calandria. Se ajusta, preferentemente, la distancia existente entre los rodillos de  
10 calandria, para que sea mayor que el espesor de las rodajas. De esta manera, la composición viscosa puede transformarse en una lámina sin modificar sustancialmente, el tamaño y la forma de las rodajas. Los rodillos de calandria se calientan de manera que causen una solvatación  
15 parcial de la resina, convirtiendo, con ello, la masa líquida en una lámina sólida, autosoportante, conteniendo las rodajas. El tiempo de contacto de la composición con los rodillos de calandria calientes es de importancia decisiva, ya que ha de darse a la composición suficiente  
20 calor para originar la conversión del líquido en una lámina sólida gelificada. La lámina calentada se lamina entonces a la capa espumable impresa.

La propiedad crítica de la capa de desgaste resinosa, para los propósitos de la Invención, es su fluidez o viscosidad en la zona de temperaturas utilizada para descomponer el agente de soplado. Esta condición se  
25 obtiene calandrando o transformando de otra forma la composición, en una lámina a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la composición. Esto puede llevarse a efecto, por ejemplo, utilizando la composición de  
30 poli(cloruro de vinilo) previamente preparada por paso a

377 475

22 AB



través de rodillos calentados a 107 - 149°C, aproximadamente.

El conjunto multi-capa, que comprende la composición resinosa espumable, el inhibidor y la capa de desgaste translúcida, se calienta entonces a una temperatura suficiente para fundir ambas composiciones resinosas, solvatando completamente la resina con el plastificante, y descomponer el agente de soplado. La temperatura de la masa total de composición sobre el soporte, debe alcanzar la temperatura de fusión de la resina al objeto de obtener un producto de máxima solidez y resistencia a las manchas. Utilizando la resina vinílica preferida, se alcanza la fusión a una temperatura entre unos 163 - y unos 191°C. Además la totalidad de la masa de composición espumable debe calentarse hasta un punto en que el agente de soplado se descomponga. Cuando se utiliza el agente de soplado de elevada temperatura, preferido, la formación de espuma no tiene lugar hasta que la composición resinosa ha sido fundida. Sin embargo, el calentamiento debe llevarse a cabo a una temperatura que permita la descomposición del agente de soplado solamente en las zonas deseadas. El calentamiento permite, asimismo, que la capa de desgaste adquiera la fluidez deseada para que pueda ajustarse a los realces que se desarrollan sobre la superficie de la composición resinosa.

Si se emplean en las composiciones componentes volátiles, debe tenerse cuidado de que sean, esencialmente en su totalidad, eliminados de la película, antes de la fusión. Esto puede conseguirse calentando la composición a una temperatura sustancialmente inferior a la temperatura



ra de fusión y temperatura de mínima descomposición del agente de soplado durante suficiente tiempo para eliminar el material volátil. Por ejemplo, si se emplea una fracción de un disolvente hidrocarbonado (punto de ebullición hasta 177°C), calentando a 93 - 121°C durante cinco minutos, se eliminará material suficiente para que la fusión y la insuflación a 204°C pueda efectuarse con buena estructura celular y exención de ampollas. El calentamiento, al objeto de llevar a cabo la fusión y la espumación, puede efectuarse en un horno con circulación de aire caliente a presión; sin embargo, pueden emplearse otros tipos de calentamiento. Por ejemplo, el producto puede hacerse pasar bajo elementos de calefacción radiante; alternativamente, puede utilizarse calentamiento dieléctrico.

Al producto espumado y fundido, después de salir del horno de calentamiento, se le permite que enfríe. El enfriamiento es especialmente importante, ya que cualquier manipulación prematura del producto, inmediatamente después de la formación de espuma, puede ocasionar el aplastamiento parcial y la distorsión de la estructura de espuma. El enfriamiento puede llevarse a cabo exponiendo, simplemente, el producto a la atmósfera, así pues, pueden ajustarse la velocidad de movimiento del soporte a lo largo del aparato de tratamiento y el espacio existente entre el horno de fusión y el extremo del aparato, para proporcionar al producto, suficiente tiempo para que enfríe. Alternativamente, el enfriamiento puede acelerarse insuflando chorros de aire frío sobre la composición espumada y fundida o por medio de finas pulverizaciones de agua sobre la composición fundida y espumada o utilizando rodillos

377 475

22 A



llos de refrigeración.

Una vez frío se saca el producto del aparato de tratamiento. Puede utilizarse en forma de lámina, tal y como se obtiene, o puede cortarse en losas u otras formas adecuadas, según el uso en particular a que se destine el producto. Los productos obtenidos según la Inven-  
5 ción tienen las características de una excelente resiliencia, que depende en parte del espesor de la capa de espuma. También se caracterizan por tener una marcada apa-  
10 riencia texturada tri dimensional, en perfecta concordancia con un diseño impreso, si se desea. Además los productos de la Invención tienen buenas propiedades de aislamiento térmico en virtud de la capa de composición espumada y por tanto son mas cálidos en invierno que los re-  
15 vestimientos superficiales resinosos convencionales.

Además de ésto, los productos exhiben una resistencia al desgaste, una resistencia química y una resistencia a las manchas, excelente, como resultado de la presencia de una capa de desgaste decorativa, translúcida,  
20 sobre toda su superficie. Se observa que la capa de desgaste ha penetrado por todos los resquicios del diseño realizado.

Los ejemplos siguientes aclaran, adicionalmente, la realización de esta Invención. En estos ejemplos,  
25 todas las partes se indican en peso, a menos que se indique de otra forma.

#### EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la preparación de una  
30 composición resinosa, realizada, resistente al desgaste,



típica de los productos de esta Invención.

Preparación de la Composición Resinosa Espumable :

Un soporte, constituido por una lámina de asbesto de 0,89 mm de espesor, fué recubierto en un espesor, en húmedo, de 0,38 mm, con el siguiente plastisol espumable :

		<u>Partes</u>
	Poli(cloruro de vinilo) (peso molecular bajo)	50
10	Poli(cloruro de vinilo) (peso molecular alto)	50
	Fosfato dibásico de plomo	1,5
	Azodicarbonamida	2,5
	Dióxido de titanio	5
15	Ftalato de butilbenzoílo	55
	Dodecil-benceno.	10

La gelificación del plastisol espumable se llevó a cabo calentando el recubrimiento durante un período de dos y medio minutos en un horno a 204°C.

Después de ésto, se aplicó a secciones del plastisol gelificado, por medio de una técnica de impresión por rotograbado, la siguiente tinta de realce :

		<u>Partes</u>
25	Acido fumárico	10
	Copolímero de cloruro de vinilo- acetato de vinilo	7,5
	Metil-etil-cetona	47,5
30	Dióxido de titanio	14,0

377 475

22



Preparación de la Capa de Desgaste :

Se formuló la composición de plastisol siguiente, mezclando a fondo los ingredientes enumerados a continuación :

5		<u>Partes</u>
	ftalato de dioctilo (plastificante)	99
	ftalato de butilbenzoílo	16
	Estabilizador	19,2
10	Plastisol de poli(cloruro de vinilo) y ftalato de dioctilo	48
	Poli(cloruro de vinilo), de calidad de dispersión	320
	Acido esteárico (lubricante)	1,3

15 Los copos translúcidos que se emplearon, en asociación con la composición de plastisol descrita, para obtener la capa de desgaste, se prepararon partiendo de la siguiente formulación :

20		<u>Partes</u>
	Poli(cloruro de vinilo)	100
	Talco laminar (carga)	50
	ftalato de dioctilo (plastificante)	32,5
	ftalato de butilbenzoílo	4,5
25	Estabilizador	7,5
	Absorbente de luz U.V.	0,4
	Pigmento	6,0

30 Los copos se transformaron en una lámina translúcida de 0,38 mm de espesor, que se troceó en copos cua-



drados de unos 3,2 mm en su dimensión máxima.

Los copos translúcidos resultantes se mezclaron de manera uniforme en la proporción de 35% en peso de plastisol transparente a 65%, en peso, de copos. Se alimentó la mezcla, mientras estaba a una temperatura de unos 21°C, a dos rodillos de calandria, cromados. El rodillo de calandria de la parte superior se calentó a 143°C, y el rodillo de calandria de la parte inferior se calentó a 132°C. Los rodillos de calandria se espaciaron para obtener una lámina de unos 0,76 mm de espesor. Se dejó que la lámina permaneciera en contacto con el rodillo de la parte inferior durante caso una revolución completa y después se desprendió del rodillo. La velocidad de producción de lámina desde el rodillo inferior fué de 5,8 metros por minuto.

Procedimientos de Estratificación y Realce :

La capa de desgaste calandrada de 0,76 mm se laminó después a la composición de plastisol espumable, pasando ambas láminas a un laminador, a la velocidad de 9,2 metros por minuto, de manera que la superficie impresa con tinta de la composición espumable estuviera en íntimo contacto, cara a cara, con la capa de desgaste. Las dos láminas se sometieron a una temperatura de tambor de 171°C y a una presión de rodillo de 40, 43 kgs/cm<sup>2</sup>, durante el proceso de laminación. Así pues, fué la combinación de calor, presión y las cualidades adhesivas de la tinta vinílica de realce lo que permitió que las dos hojas formaran un estratificado uniforme, adherido a fondo.

377 475



El estratificado resultante se hizo pasar después, a una velocidad de 9,2 metros por minuto, a un horno que tenía cuatro zonas de 9,2 metros de longitud cada una. Las zonas se calentaron a 149°C, 207°C y 204°C, respectivamente. Durante la operación de calentamiento, el estratificado llegó a fundir y el agente insuflador se descompuso formando secciones celulares elevadas de la superficie del producto. El producto tenía una superficie texturada, siendo la relación de espesor de espuma a espesor original de 3:1. representando las zonas elevadas aquellas secciones que no se habían imprimido con la tinta de realce conteniendo el inhibidor.

Además de esto, la capa de desgaste se había acoplado totalmente a los realces existentes sobre la superficie del producto. Ello dota al producto de una excelente resistencia al desgaste, a las manchas y al ataque químico. Además, la decoración superficial del producto fué, particularmente, única y atractiva, a la vista de la precisa retención del diseño a realce, deseado, y la combinación de la capa de desgaste y los copos pigmentados.

Pueden prepararse otros conjuntos resinosos multi-capa, resistentes al desgaste, comparables a los de los conjuntos anteriormente preparados, en esta Memoria, utilizando cualquiera de las composiciones de plastisol espumable y cualquiera de las composiciones de impresión conteniendo inhibidores, descritas en la Patente de EE.UU. 3.293.108 en asociación con cualquiera de las composiciones de capa de desgaste descritas en la Patente de EE.UU. 3.194.859, y tales descripciones han de consi-

SECRET

25



377475

derarse totalmente incorporadas en esta Memoria.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América, el 14 de Marzo de 1.969, Nº 807.269, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1.- Un procedimiento para producir una disposición resinosa resistente al desgaste, de múltiples capas, que tiene áreas primeras de espesor en contraste con espesores de segundas áreas de la misma, caracterizado por incorporar un agente de soplado en un material resinoso; formar dicho material resinoso en una capa; aplicar a porciones de dicha capa un inhibidor para dicho agente de soplado, que es capaz de penetrar dentro de dicho material resinoso y alterar la temperatura de descomposición de dicho agente de soplado, aplicar, como superficie superior de dicho conjunto de capas múltiples, una capa de desgaste, traslúcida, que tiene un espesor mínimo de 0,35 mm. que comprende una composición resinosa que contiene rodajas decorativas termoplásticas encerradas en ellas, y calentar

20

25

30

18.4.70

377 475

14 AGO 1972



el conjunto resultante para efectuar la reacción de inhibición y, a continuación, descomponer el agente de soplado para provocar expansión en los puntos de descomposición.

5

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el material resinoso se calienta con el fin de fundir, al menos parcialmente, el material resinoso antes de la aplicación del inhibidor y la descomposición del agente de soplado.

10

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por el hecho de que el inhibidor es aplicado a porciones de una base y el material resinoso que contiene el agente de soplado es aplicado sobre el dicho inhibidor y base antes de a dicho agente de soplado.

15

4.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que el inhibidor es aplicado a dicho material resinoso en una composición, preferiblemente en forma de un dibujo, por un proceso de impresión de roto-grabado.

20

5.- Un procedimiento para producir una disposición resinosa resistente al desgaste, de múltiples capas.

25

Tal y como se ha descrito en la Memoria

11.8.72

377 475

377 475

14



que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de cincuenta hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

14 AGO. 1972

Madrid,

P.A.

Alberto de Eizaburo  
Forroder

11.8.72

JGM/.



377475

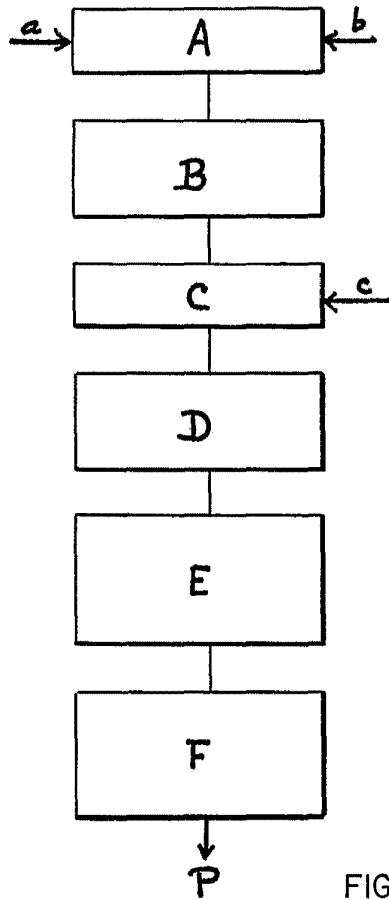


FIG. 1

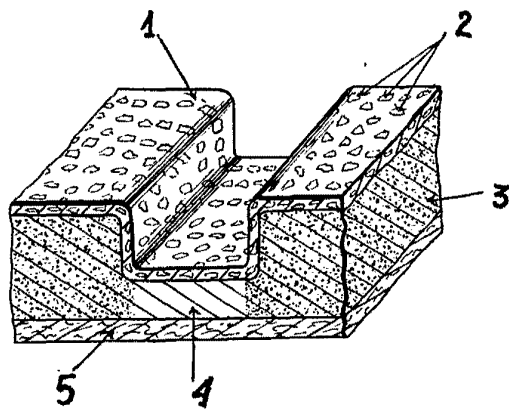


FIG. 2

Albert G. ...  
Per Feder...