

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	7466788	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	8-2-78	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		

(43) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B32B; B68G//E01C	

(54) TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ARTICULOS LAMINARES ACOLCHADOS.

(71) SOLICITANTE (ES)
DOWDFLOR CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
3350 N.W. 112th Street - Miami, Florida 33167 - ESTADOS UNIDOS.

(72) INVENTOR (ES)
THOMAS J. McCANN de nacionalidad estadounidense y ERNEST E. REGAN, de nacionalidad británica.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a artículos laminares acolchados, utilizados fundamentalmente como pavimentos. En especial, se refiere a una capa transparente y duradera al desgaste, con propiedades de resistencia a las manchas, resistencia al rayado y al rozamiento y propiedades de desgaste superiores. El pavimento puede imprimirse para simular baldosas u otros dibujos repetidos. Además, se expande para conseguir una construcción acolchada y también puede ser grabado para simular un relieve tal como una baldosa cerámica, parquet, enluchado, etc. La invención se dirige al método de producción de este tipo de pavimento y al propio producto.

5

10

COMPENDIO DE LA TECNICA ANTERIOR

En la producción de recubrimientos aceptables de paredes, suelos o mesas, se ha encontrado necesario aplicar un recubrimiento protector sobre la superficie decorativa. Los recubrimientos protectores resistentes al desgaste normalmente utilizados se formulan a partir de sistemas vinílicos transparentes y flexibles. Pueden formularse recubrimientos vinílicos con buena resistencia a las manchas y propiedades anti-desgaste. Sin embargo, los recubrimientos vinílicos presentan propiedades ópticas limitadas de elevado brillo con las resinas vinílicas actualmente existentes. Además, las propiedades de desgaste de los vinilos son tales que disminuye su resistencia al intenso tráfico sobre el pavimento y la capacidad de retención del

15

20

25

1 brillo.

Existen en el mercado recubrimientos a base de uretano como excelente resistencia al desgaste así como resistencia a la intemperie. Debido a su tenacidad inherente y a su acabado de alto brillo también inherente, los recubrimientos de uretano están sustituyendo con éxito a los recubrimientos vinílicos en muchas aplicaciones.

Los recubrimientos de uretano actualmente en el mercado, especialmente para los pavimentos vinílicos acolchados, son fundamentalmente "sistemas vulcanizados por la acción de la humedad" a base de un disolvente. Los sistemas de uretano vulcanizados por la acción de la humedad generalmente contienen proporciones adecuadas de polioles e isocianatos reactivos y catalizadores. Cuando se exponen a temperaturas elevadas y a la humedad, reaccionan para formar películas resistentes al desgaste y tenaces.

Los sistemas de uretano vulcanizados por la acción de la humedad actualmente en el mercado presentan muchos inconvenientes y limitaciones. Los prepolímeros de uretano terminan en grupos isocianato (NCO) que son muy inestables y muy sensibles al agua. Reaccionan con la humedad para formar dióxido de carbono gaseoso y grupos amino que después pueden reaccionar con los grupos -NCO para formar redes extensas de urea insoluble altamente viscosas. Si esto ocurre, el material ha de ser desechado a un elevado costo. Los prepolímeros -NCO son

1 muy reactivos con las impurezas ácidas y básicas formando dímeros y trímeros de funciones -NCO que algunas veces forman productos insolubles por almacenamiento y deben ser desechados.

5 Otras limitaciones de los recubrimientos de poliuretano de la técnica anterior para la pavimentación de pisos es que deben utilizarse poliisocianatos alifáticos como el hexametildisocianato. El diisocianato aromático 4,4'-diisocianatodifenilmetano y similares son sensibles a la luz solar
10 y adquieren un color ámbar, naranja o marrón cuando se exponen a la radiación actínica.

Aunque los poliisocianatos alifáticos presentan buena estabilidad a la luz y no amarillean como los poliisocianatos aromáticos, su manufactura es difícil, son relativamente caros y la velocidad de reacción es relativamente pequeña.
15

Los problemas de recubrimiento en la línea de fabricación que pueden aparecer con los uretanos vulcanizados por la acción de la humedad son múltiples. En primer lugar, como los sistemas de uretano vulcanizados por la humedad contienen
20 disolventes que se desprenden rápidamente durante la fase de solidificación, es difícil la nivelación adecuada del recubrimiento. Asimismo, con este rápido desprendimiento de disolvente durante la vulcanización, las propiedades de adhesión física del uretano al vinilo transparente son generalmente
25 malas, requiriendo una capa de agarre para eliminar los pro-

1 blemas de la deslaminación. En segundo lugar, debido a la
dificultad de eliminar las últimas trazas de disolvente del
recubrimiento y debido a la dióxido de carbono gaseoso
que se libera durante el vulcanizado (grupos NCO que reac-
5 cionan con H₂O), es corriente encontrar en el producto aca-
bado antiestéticas viruelas superficiales y huecos que debi-
litan las propiedades. En tercer lugar, los sistemas de ure-
tano vulcanizados por la humedad dependen de la humedad del
aire para vulcanizar y debido a que esta humedad varía mu-
10 cho, la vulcanización completa es variable y difícil de con-
trolar. Por lo tanto, estos recubrimientos presentan una pe-
gajosidad superficial que, cuando se emplean con un recubri-
miento de pisos, puede atraer y retener la suciedad. Los ure-
tanos vulcanizados por la acción de la humedad actualmente
15 en el mercado dejan mucho que desear como recubrimiento de
acabado para las aplicaciones de pavimentación debido a su
mala resistencia inherente a las manchas. Finalmente, los
uretanos vulcanizados por la humedad requieren costosos hornos
a prueba de explosiones y unidades de recuperación de disol-
20 ventos e implican etapas extra de transformación que son muy
caras.

25 En la patente estadounidense 3.924.023 de Boranian y
colaboradores, se describe la aplicación de un recubrimiento
fotopolimerizable sobre baldosas vinílicas rígidas de asbes-
to y asfalto que, cuando se exponen a la luz ultravioleta en

1 un ambiente no oxidante, reaccionan para formar una capa
transparente y duradera al desgaste. La temperatura del sub-
trato para la exposición a la luz ultravioleta está compren-
dida entre 130 y 180°F (54 y 82°C).

5 COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a la producción de un pro-
ducto para pavimentos de láminas acolchadas, de gran brillo,
con excelentes propiedades de resistencia a las manchas, al
rayado, a la abrasión y al desgaste, que pueden conseguirse
10 como parte del proceso normal sin adición de etapas extras
al equipo. La invención también considera la aplicación de
un recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica que
está esencialmente exento de disolventes y comprende por lo
menos un compuesto orgánico con dos grupos etilénicamente
15 insaturados fotopolimerizables como mínimo por molécula a
un producto vinílico acolchado constituido por una espuma vi-
nífica expandida y un superpuesto vinílico transparente sobre
un soporte de fieltro, que contiene habitualmente un dibujo
decorativo que permite aplicar una capa de acabado lisa y
20 uniforme sin viruelas antiestéticas.

El método de la invención consiste en pasar consecuti-
vamente un soporte de fieltro a través de un sistema de ro-
dillos invertidos para aplicar una capa espumable, después
pasar a través de una estufa de gelificación y a continua-
25 ción a la máquina impresora. Preferiblemente, en esta última

1 se aplican retardantes químicos si se ha de utilizar el gra-
bado químico. Después se aplica un superpuesto vinílico trans-
parente y el fieltro con el vinilo aplicado encima pasa a una
estufa de fusión y expansión. Alternativamente, puede emplear-
5 se el estampado metálico y la impresión de valles. Posterior-
mente, la tela se somete a cierto enfriamiento después de ha-
ber aplicado un recubrimiento fotopolimerizable, preferible-
mente mediante una aplicadora de rodillo directo. La tela re-
cubierta pasa después a través de una fuente de radiación
10 actínica tal como una estufa de lámparas ultravioleta en un
medio no oxidante constituido por nitrógeno u otro gas iner-
te. Si se utiliza un sistema vulcanizado por el aire, se em-
plea una corriente de aire controlada. A continuación se en-
fría la lámina para arrollarla y transportarla.

15 Un objeto principal de esta invención es proporcionar
un recubrimiento fotopolimerizable, sin disolvente, sobre
una cubierta vinílica acolchada. Otro objeto de esta inven-
ción es proporcionar un recubrimiento fotopolimerizable que
penetra bajo la superficie vinílica transparente y se entre-
20 cruza químicamente, dando lugar a una mayor adhesión y eli-
minando la necesidad de un adhesivo o capa de agarre.

Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar
un revestimiento vinílico recubierto fotopolimerizable que
ha reaccionado totalmente, preferiblemente por exposición a
25 luz ultravioleta, dando lugar a una superficie exenta de pe-

1 gajosidad que no atrae ni retiene la suciedad como ocurre
en el caso del uretano a base de disolvente y de los siste-
mas vinílicos convencionales.

5 Todavía otro objeto de esta invención es proporcio-
nar un recubrimiento fotopolimerizable sobre un revestimiento
vinílico, esencialmente 100 % activo, reduciendo con ello al
mínimo la posibilidad de oclusión de componentes volátiles
como disolventes y produciendo una superficie transparente
esencialmente exenta de imperfecciones y de huecos que debili-
tan las propiedades en el producto acabado.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar un sis-
tema fotopolimerizable que puede ser adaptado a los sistemas
transformadores existentes mediante la adición de una reves-
tidora de rodillo directo, un banco de lámparas de mercurio
15 de presión media con reflectores y pantallas apropiados jun-
to con una fuente de gas de barrido. Por lo demás, puede em-
plearse esencialmente el mismo equipo ya empleado en la trans-
formación de revestimientos vinílicos acolchados.

20 Además, una ventaja adicional de la invención es propor-
cionar un sistema fotopolimerizable para revestimientos viní-
licos acolchados que puede ser aplicado sin pasadas extras
por el equipo que gastan tiempo y dinero.

25 Todavía otro objeto de esta invención es proporcionar
un recubrimiento fotopolimerizable que cuando se aplica sobre
un vinilo acolchado texturado se adapta con precisión a las

1 superficies texturadas de la masa subyacente y, por exposi-
ción a la luz ultravioleta, se vulcaniza sin pegajosidad,
comunicando mejores propiedades ópticas y de resistencia a
las manchas, al rayado y al desgaste.

5 DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Otros objetos y ventajas de esta invención resultarán
evidentes mediante la siguiente descripción de las figuras
ilustrativas junto con la descripción del producto y método,
donde:

10 La Figura 1 es un diagrama de flujo preferido para la
manufactura del producto de esta invención.

La Figura 2 es una vista lateral del producto.

La Figura 3 es una vista lateral de una forma modifi-
cada del producto.

15 DESCRIPCION DEL PRODUCTO Y METODO

Método

Para una mejor comprensión del producto, primero des-
cribiremos el método o sistema en el que se fabrica, como
muestra la Figura 1 de los dibujos. Se observará que el sis-
20 tema de flujo 10 utiliza un rodillo de fieltro 11 que está
fijado a un sistema dispensador de fieltro 12. Después la
lámina de fieltro 14 pasa sobre una mesa empalmadora 15, don-
de pueden intercambiarse diferentes rollos de fieltro 11,
acomodados por el acumulador 16. Después de pasar el acumula-
25 dor 16, el fieltro pasa a través de un sistema recubridor de

1 espuma 18 de rodillo invertido, donde se aplica la capa
de gel inicial. Después el fieltro recubierto pasa a la
estufa de gelificación 20 donde el recubrimiento solidifica.
Posteriormente, la capa de gel está suficientemente so-
5 lidificada para poder pasar a través de la impresora graba-
dora 25. La impresora grabadora específica mostrada es una
unidad de estación fija, de la que pueden utilizarse una o
más estaciones para emplear inhibidores químicos en conexión
con el ataque químico para formar el acabado texturado desea-
do sobre el producto acabado. Después de pasar por la impre-
10 sora 25, el vinilo así decorado pasa a través de un sistema
recubridor 30 de rodillo invertido donde se aplica el super-
puesto vinílico transparente 22. Después de haber aplicado
el superpuesto vinílico 22, la tela pasa a través de la es-
15 tufa 35 de fusión y expansión y, si ha sido atacada química-
mente, al salir del horno la espuma celular 17 tendrá la su-
perficie texturada deseada. Sin embargo, si se emplea el es-
tampado mecánico opcional, al salir de la estufa de expan-
sión la espuma celular 17 pasa a través del estampador mecá-
20 nico 40. Después de haber pasado por el estampador mecánico
40, la tela pasa a una impresora de valle 45, que puede im-
primir diversos dibujos tales como lechada. Después de la
impresora de valle 45, el material pasa por el sistema de
tambores refrigerantes 50, que comprende un tambor superior
25 51 y un tambor inferior 52. La tela pasa después por un sis-

1 tema recubridor de rodillo directo y el recubrimiento 19 fotopolimerizable, 100 % activo, se aplica a un espesor de 2,5 mils (0,063 mm) (se han empleado espesores entre 0,5 (0,0127 mm) y 5 mils (0,127 mm)). Pueden emplearse espesores incluso mayores
5 cuando se desea una transparencia óptica particular así como un efecto de textura. Después de salir de la aplicadora de rodillo directo, la tela entra en la unidad de lámparas ultravioleta 60. En la unidad de lámparas se introduce una corriente 62 del gas necesario, según el recubrimiento fotopolimerizable sea un sistema vulcanizado al aire o un sistema que requiera un medio inerte.
10 Después de salir del sistema de lámparas ultravioleta, el recubrimiento está completamente vulcanizado y no es pegajoso, no contiene burbujas de disolvente atrapadas ni ningún otro defecto superficial. La tela se enfría haciéndola pasar por los rodillos enfriadores 63 y 64, después de lo cual pasa por el acumulador 65, sobre una mesa empalmadora 66 y sobre los rodillos acabados 70, que son posteriormente embalados y almacenados para su transporte hasta el usuario final que lo utiliza como recubrimiento de pavimentos, mesas, paredes y similares. En lo que sigue a continuación cuando aparecen los términos con un guión tal como ultra-violeta, foto-polimerizable, foto-vulcanizable, foto-activado, foto-actividad, foto-sinergético, infra-rojo, multi-funcional, mono-funcional, foto-iniciador, se considera la posibilidad de utilizar la forma alternativa de escribirlos o sus abreviaturas como en
20 ultravioleta, fotopolimerizable, fotovulcanizable, fotoactivado fotoactividad, fotosinergéticos, infrarrojo, multifuncional, mo-

25

1 nofuncional, fotoiniciador.

El producto

Convenientemente el producto es un artículo laminar acolchado de alto brillo y calidad superior, preparado por entrecruzamiento químico de un revestimiento fotopolimerizable, por exposición a la radiación actínica, sobre un producto vinílico espumado texturado.

El producto vinílico espumado y las técnicas para conseguir las superficies texturadas son muy conocidas y pueden utilizarse en la preparación de los nuevos productos de esta invención.

De acuerdo con la práctica conocida, se aplica una composición polimérica resinosa espumable a una base al espesor adecuado y después se calienta para gelificar la composición y obtener una superficie de impresión presentable. Después de imprimir, se aplica un superpuesto vinílico transparente y el compuesto se calienta después en condiciones controladas de tiempo y temperatura para fusionar las capas resinosas y expandir la espuma.

El estampado mecánico de las láminas de composición resinosa se realiza convencionalmente con un rodillo o placa estampadora que ha sido grabada o de alguna otra forma tratada para crear el diseño deseado en alto relieve sobre su superficie. La lámina y/o la superficie estampadora se calientan y el diseño se prensa sobre la lámina ablandada por el calor.

Los rodillos y placas estampadoras grabadas son de producción costosa sin embargo y se requiere un cuidado considerable

1 en la práctica para conseguir una coincidencia perfecta del gra-
bado y el diseño. Debido a ello, se han sugerido muchas formas
de producción de láminas de espuma celular con superficies es-
tampadas sin necesidad de estampación mecánica.

5 Las técnicas de estampación químicas son alternativas de
la estampación mecánica. Una técnica de estampación química ha
sido descrita en la patente estadounidense 2.961.332, concedi-
da a R. Frank Nairn el 22 de Noviembre de 1960. De acuerdo con
esa descripción, se forma una capa de una composición resinosa
10 espumable sobre una base por impresión de diferentes composicio-
nes resinosas que contienen cada una de ellas su propia cantidad
o tipo de agente espumante. Después la capa se calienta para
descomponer el agente espumante y fundir la composición. El pro-
ducto presenta una superficie angular o texturada de acuerdo con
15 la cantidad o tipo de agente espumante en las diversas composi-
ciones de impresión. Otro método es el descrito en la patente
estadounidense 2.964.799, concedida a P.E. Roggi y colaborado-
res, el 20 de Diciembre de 1960. De acuerdo con esa descripción,
se forma una lámina autosoportada de composición fundida con di-
20 cha composición resinosa espumable. Después se aplica calor a la
lámina de composición espumable en diversos puntos para que el
agente espumante se descomponga en estos puntos y forme una es-
tructura celular. Las zonas elevadas de la lámina acabada co-
rresponden al punto de aplicación del calor. La patente estadou-
25 nidense 2.825.282, que fué concedida a J.B. Gergen y colabora-
dores el 4 de Marzo de 1958, describe un método similar para

1 la producción de formas de tipografía de letras de imprenta.
De acuerdo con esta última descripción, se forma una lámi-
na con una composición espumable y después se imprime con
5 tintas que contienen pigmentos absorbentes de la energía
radiante. Por exposición de la lámina a la energía radiante,
el agente espumante en contacto con los pigmentos recibe un
calor más intenso y, por lo tanto, se descompone y forma es-
puma celular sin afectar a las partes no impresas de la lá-
mina.

10 El estampado químico comercial ha sido descrito en las
patentes 3.293.094 y 3.293.108, concedidas a R. Frank Nairn
y colaboradores en Diciembre de 1966. En este procedimien-
to, la temperatura de descomposición de un agente espuman-
te químico dispersado en una composición polimérica resinosa
15 es controlada mediante la aplicación de un inhibidor a la
superficie de la composición. La subsiguiente aplicación de
calor a la composición descompone selectivamente el agente
espumante, dando lugar así a la formación de zonas deprimi-
das o levantadas en el producto final en los puntos de apli-
cación del inhibidor.
20

Todavía otra técnica de estampado químico es la des-
crita por L.B. Palmer y colaboradores el 27 de Agosto de 1968.
De acuerdo con su descripción, se produce una capa resinosa
con una superficie estampada por aplicación de una composi-
25 ción que contiene un agente espumante a partes de la super-

1 ficie de una capa de composición resinosa que contiene un
acelerante que reduce sustancialmente la temperatura de
descomposición de dicho agente espumante, siendo este últi-
mo soluble por lo menos en un componente de la composición
5 resinosa; permitiendo que una parte del agente espumante
situado sobre la superficie de dicha capa migre al interior
de la capa y entre en contacto con el acelerante; calentando
la capa para descomponer la porción de agente espumante con-
tenida en dicha capa sin descomponer la porción restante de
10 agente espumante situada en la superficie de la capa para
formar así zonas levantadas sobre la superficie de la capa
que corresponden a las zonas de aplicación del agente espu-
mante.

15 Una composición resinosa y métodos para el estampa-
do químico han sido descritos también en las patentes esta-
dounidenses 3.293.094 y 3.293.108. Sin embargo, una breve
discusión de los ingredientes y de la forma en que son em-
pleados para la producción de un artículo de lámina vinílica
acolchado acabado servirá como buena información de fondo
20 para esta invención.

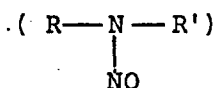
25 Las composiciones resinosas útiles en la invención
son preferiblemente dispersiones de plastisoles vinílicos
preparadas a partir de cantidades apropiadas de resinas de
poli(cloruro de vinilo), plastificantes, agentes espumantes,
pigmentos, activantes, estabilizantes al calor, estabilizan-

1 tes a la luz y depresores de la viscosidad. Las resinas ade-
cuadas para uso en la formulación de plastisoles vinílicos
se denominan normalmente resinas de calidad dispersión. Es-
tas resinas pueden adquirirse en tamaños de partícula compren-
5 didos entre 0,2 y 2 micras aproximadamente. Las resinas de
calidad dispersión son habitualmente de peso molecular más
alto que las resinas de calidad calandra y la superficie de
las partículas es de carácter duro y córneo. El peso molecu-
lar preferido para la resina de calidad espuma es el que da
10 una viscosidad relativa de 2,05. El peso molecular preferido
para el superpuesto vinílico transparente es el que da una vis-
cosidad relativa de 2,65 o más.

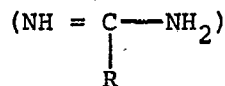
La selección del plastificante es importante para deter-
minar las propiedades físicas del recubrimiento y sus caracte-
rísticas reológicas. De acuerdo con las propiedades necesarias
15 en la forma fundida, se utilizan ésteres de alcoholes alifá-
ticos y aromáticos de cadena larga lineal o ramificada con
ácidos alifáticos y aromáticos. Los ésteres de alcoholes y
ácidos alifáticos comunican una viscosidad baja y buena esta-
20 bilidad de la viscosidad. Los ésteres del tipo aromático comu-
nican buenas características de espumado a un plastisol. El
plastificante o la mezcla de plastificantes se seleccionan para
dar una composición de las características deseadas de visco-
sidad y/o espumado.

25 Los agentes espumantes son muy conocidos en este campo

1 y el agente espumante particular seleccionado depende habi-
tualmente de factores como coste, resina y densidad requere-
2 rida. Los agentes espumantes son compuestos orgánicos comple-
jos que, cuando se calientan, se descomponen formando un gas
5 inerte y un residuo que es compatible con la resina. Los agen-
tes espumantes preferidos tienen la propiedad de descomponer-
se dentro de un estrecho margen de temperaturas que es espe-
cialmente adecuado para obtener una buena estructura espuma-
da. Son tipos típicos de agentes espumantes de gran interés
10 en esta invención los compuestos nitrosos sustituidos:

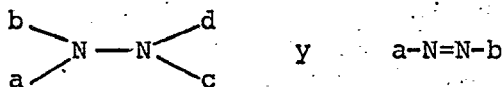


Hidrazidas sustituidas ($\text{RSO}_2\text{NHNHR}'$), compuestos azo
15 sustituidos ($\text{R}'\text{N}=\text{NR}'$), azidas (R-CON_3), compuestos guaní-
licos



20 y similares, donde R y R' son hidrógeno o grupos hidrocarburo
conteniendo habitualmente de 1 a 10 átomos de carbono.

Los agentes espumantes que han sido más utilizados son
25 los compuestos con enlaces N-N o -N=N-, que se descomponen a
temperaturas elevadas para dar un gas inerte con gran propor-
ción de nitrógeno. Estos compuestos responden a la fórmula
general:



5 donde a, b, c y d son grupos hidrocarburo que contienen preferiblemente hasta 10 átomos de carbono, o hidrógeno, siendo por lo menos uno de los grupos un grupo hidrocarburo. Muchos de estos grupos hidrocarburo contienen grupos nitrogenados adicionales como hidrazida, amido, nitro, nitrilo y similares.

10 Los agentes espumantes para uso en esta invención deben descomponerse en un porcentaje eficaz a una temperatura inferior a la temperatura de descomposición de la resina utilizada. Los agentes espumantes preferidos son los que se descomponen por encima del punto elastomérico de la composición

15 de resina, ya que esto permite una gelificación por lo menos parcial del recubrimiento espumable de manera que puede imprimirse fácilmente un dibujo sobre su superficie. Con los polímeros vinílicos preferidos puede utilizarse un agente espumante que se descompone aproximadamente entre 300 y

20 450°F (149 y 232°C). El grado de espumado de una formulación típica de plastisol utilizando diferentes concentraciones de agente espumante se encuentra en la Tabla I.

25

1

TABLA I

<u>Partes en peso de azo-</u> <u>dicarbonamida por 100</u> <u>partes en peso de resina</u>	<u>Relación de espe-</u> <u>sor de la espuma</u> <u>a espesor original</u>	<u>Densidad, li-</u> <u>bras/pie³</u> <u>(g/cc)</u>
0,0	1/1	80 (1,28)
0,1	1,33/1	60 (0,96)
0,5	2/1	40 (0,64)
1,0	3/1	27 (0,43)
2,0	4,5 /1	17,5 (0,28)
3,0	6,5 /1	12,3 (0,20)
5,0	9,3 /1	8,6 (0,14).

5

10

Se ha encontrado que una densidad de 15 a 50 libras/
pie³ (0,24 a 0,80 g/cc) es la que permite obtener los pro-
ductos más útiles. El espesor de la capa de espuma depende
en alto grado del producto final deseado. Como regla general,
son especialmente útiles unos espesores de la espuma del
orden de 0,005 a 0,150" (0,127 a 3,81 mm).

15

Las composiciones de revestimiento pueden contener
pigmentos de acuerdo con el color particular deseado. Puede
utilizarse cualquiera de los pigmentos orgánicos e inorgáni-
cos conocidos en este campo para la pigmentación de composi-
ciones. Normalmente se utilizan alrededor de 0,5 a 5 partes
de pigmento por 100 partes de resina.

20

Es práctica común agregar acelerantes o catalizadores
a las composiciones para acelerar la descomposición de los
agentes espumantes, reducir la temperatura de descomposi-

25

1 ción y/o disminuir el rango de temperaturas de descomposición.
Los tipos habituales de acelerantes son diversas sales metá-
licas como fosfito de plomo dibásico, estearato de plomo di-
básico, ftalato de plomo dibásico y sales de plomo similares,
5 sales de cinc como laurato de cinc, óxido de cinc, estearato
de cinc, carbonato de cinc, sal de cinc de mercaptobenzotia-
zol, octoato de cinc, naftolato de cinc, cinc en polvo y
octoato de cadmio. Estos agentes también pueden servir como
estabilizantes de la composición..

10 Habitualmente se incorporan pequeñas cantidades de
estabilizantes a las composiciones de recubrimiento para re-
ducir los efectos de degradación por la luz y el calor. Los
estabilizantes a la luz adecuados son el disalicilato de
resorcinol, dibenzoato de resorcinol, ftalato de fenilo,
15 benzoato de fenilo, benzoato de O-tolilo, eugenol, guayacol,
o-nitrofenol, o-nitroanilina, salicilato de trietilenglicol
y fosfatos orgánicos y otros complejos de metales como ba-
rio, cadmio, estroncio, plomo, estaño y similares. Los es-
tabilizantes térmicos adecuados son los sulfuros y sulfitos
20 de aluminio, plata, calcio, cadmio, magnesio, cerio, sodio,
estroncio y similares, glicerina, leucina, alanina, ácido
o-aminobenzoico, ácido p-aminobenzoico, ácido sulfanílico,
hexametilentetramina, radicales de ácidos débiles como olea-
tos, ricinoleatos, abietatos, salicilatos y similares.

25 Si se emplean diluyentes volátiles para reducir la

1 viscosidad de la composición de recubrimiento, debe tenerse
la precaución de eliminarlos por completo de la película
antes de la fusión y el espumado. Esta eliminación puede
realizarse calentando la composición a una temperatura con-
5 siderablemente por debajo de la temperatura de fusión y de
la temperatura de descomposición mínima del agente espumante,
durante un tiempo suficiente para expulsar al material
volátil.

10 El soporte utilizado para los recubrimientos resinosos
es habitualmente una lámina flexible. Las láminas flexibles
adecuadas para soporte son las formadas a partir de composi-
ciones resinosas flexibles así como láminas de géneros teji-
dos y fibras afieltradas impregnadas. Se ha hallado que las
láminas fibrosas afieltradas de celulosa o asbesto, impreg-
15 nadas con un saturante resistente al agua y reforzante, for-
man láminas de soporte especialmente interesantes para la
obtención de los productos de esta invención. El impregnante
o saturante particular elegido no solo debe ser capaz de co-
municar resistencia mecánica y resistencia al agua a la lámi-
20 na de fibras afieltradas sino que también debe cumplir los re-
quisitos de estabilidad a temperaturas elevadas. El impreg-
nante debe estar exento de componentes volátiles y no debe
ablandarse hasta el punto de que exude de la lámina. Además,
el saturante no debe estar expuesto a cambios químicos per-
25 judiciales apreciables tales como oxidación. Algunos impreg-

1 nantes resinosos que producen una lámina afieltrada con ex-
celentes propiedades físicas no son compatibles con las com-
posiciones de recubrimiento que han de ser aplicadas. Esto
puede dar lugar a una mala adhesión de los recubrimientos a
5 la base. En estos casos, es conveniente encolar la superfi-
cie de la lámina de fieltro impregnada a la que ha de ser
aplicada la composición espumable con un delgado recubrimien-
to de material que se adhiera bien al impregnante del fieltro
y a la composición espumable a la vez. Se ha encontrado
10 que los polímeros acrílicos son especialmente eficaces para
favorecer la adhesión sin producir adherencias de la super-
ficie encolada a los rodillos durante la transformación. Las
resinas adecuadas para uso como impregnantes son las resinas
vinílicas y sus copolímeros, resinas acrílicas, polietileno,
15 poliestireno, copolímero de butadieno-estireno, copolímero
de butadieno-acrilonitrilo, caucho natural, cloropreno poli-
merizado y similares. Son adecuadas las resinas termoendure-
cibles como resinas fenólicas, poliésteres, oleoresinas, re-
sinas de poliuretano y similares.

20 Si los efectos texturados deseados se obtienen median-
te el método de inhibición química, los inhibidores se incor-
poran a las tintas cuando sea necesario. El inhibidor del
agente espumante altera la temperatura de descomposición de
este último en la zona de la composición espumante a la que
25 es aplicado. Variando la concentración del inhibidor, el es-

1 pesor de su aplicación o su penetración, puede controlarse
el grado de supresión o aceleración de la descomposición del
agente espumante para producir capas de espuma de diversos
grados de espesor.

5 El inhibidor se aplica preferiblemente en un vehículo
líquido que permite controlar mejor la concentración de inhi-
bidor aplicada. Si el inhibidor no es soluble en el vehículo,
puede dispersarse en el mismo mediante la técnica convencio-
nal de preparación de pinturas para producir una dispersión
10 fina.

Los compuestos que han resultado eficaces como inhibi-
dores para alterar las temperaturas de descomposición de los
agentes espumantes que contienen uniones-N=N- o N-N son los
grupos siguientes:

- 15 (1) Acidos orgánicos como maleico, fumárico, trimelítico y
similares.
- (2) Anhídridos de ácidos orgánicos
- (3) Haluros de ácidos orgánicos
- (4) Polihidroxiálcoholes
- 20 (5) Hidratos de carbono
- (6) Compuestos nitrogenados como amins y amidas y sus de-
rivados
- (7) Compuestos de azufre como tioles, mercaptanos, sulfuros
y sus derivados
- 25 (8) Isocianatos y sus derivados

- 1 (9) Aldehidos y cetonas y sus derivados
(10) Compuestos de fosfato y fosfito y sus derivados

Los siguientes ejemplos se dan con fines ilustrati-
vos y todas las partes son partes en peso salvo indicación
5 en contrario.

EJEMPLO 1

Formulación típica de plastisol espumable

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
10	Poli(cloruro de vinilo) (calidad disper- sión, viscosidad específica 0,60)	50
	Poli(cloruro de vinilo) (calidad disper- sión, viscosidad específica 0,40)	50
	Ftalato de butilo y bencilo	40
	Ftalato de di(2-etilhexilo)	20
	Dióxido de titanio	7
15	Azodicarbonamida	2,5
	Fosfito de plomo dibásico	1,5
	Nafta V.M. & P. (intervalo de ebullición: 190 a 275°F, 88 a 135°C)	5

EJEMPLO 2

Plastisol superpuesto vinílico transparente típico

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
20	Poli(cloruro de vinilo) (calidad dis- persión, viscosidad específica 0,50)	100
	Ester de ftalato de alquilarilo modificado (plastificante)	38
25	Ester de Tall-oil epoxidado (plastificante se- cundario)	5

1	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Diisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol	7
	Estabilizante	3
5	Nafta V.M. & P. (intervalo de ebullición 190 a 275°F, 88 a 135°C)	5

EJEMPLO 3

Formulación de tinta inhibidora típica

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
10	Copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo	12,2
	Pigmentos	11,1
	Metiletilcetona	61,7
	Anhídrido trimelítico (inhibidor)	15,0

EJEMPLO 4

Formulación de tinta típica

15	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Copolímero de cloruro de vinilo/acetato de vinilo	12,5
	Pigmentos	12,5
	Metiletilcetona	75,0

20

EJEMPLO 5

Formulación típica de espuma de plastisol para plastisoles de impresión

25	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
	Poli(cloruro de vinilo) (calidad dispersión, viscosidad específica 0,60)	35

	<u>Ingredientes</u>	<u>Partes</u>
1	Poli(cloruro de vinilo) (calidad dis- persión, viscosidad específica 0,40)	35
	Poli(cloruro de vinilo) (calidad sus- pensión, viscosidad específica 0,35)	30
5	Ester de ftalato de alquilarilo modificado (plastificante)	55
	Alquilarilhidrocarburo (plastificante se- cundario)	10
	Fosfito de cadmio y cinc, estabilizante- activante	1,5
10	Dióxido de titanio	5,0
	Azodicarbonamida	1,7

La invención se centra en el uso de vulcanización por radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta, para polimerizar un recubrimiento sobre un producto convencional para pavimentos de lámina vinílica acolchada, que
15
aumenta sustancialmente la calidad del producto en cuanto a la retención del brillo, la resistencia al rayado y al ro-
zamiento, la resistencia a las manchas, la flexibilidad, la
resistencia a la abrasión y la ausencia de pegajosidad super-
ficial con excelente transparencia.

Existen muchas técnicas de irradiación que pueden em-
plearse para iniciar la vulcanización y provocar el entre-
cruzamiento de los recubrimientos superficiales. Los haces
de electrones, la radiación gamma y los rayos X son ejemplos
25
de técnicas de irradiación de energía muy alta que provocan
una pulverización extraordinariamente rápida y no se recomien

1 dan para los fines de esta invención salvo que se utilicen
a bajos niveles de energía.

5 Para los fines de esta invención, la fuente preferida
es la radiación ultravioleta. La radiación ultravioleta indu-
ce una reacción fotoquímica que produce radicales libres a
partir de los fotoiniciadores presentes en la formulación
fotovulcanizable. Estos radicales libres a su vez producen
la polimerización de los monómeros, de los prepolímeros reacti-
vos y de los polímeros inertes presentes, dando lugar a una
10 película vulcanizada.

Las fuentes de radiación ultravioleta pueden ser lám-
paras de arco de vapor de mercurio, arcos de plasma, lámpa-
ras de xenón pulsante y arcos de carbono. Las lámparas de
arco de vapor de mercurio son actualmente las más utilizadas
15 y son de tres tipos: presión baja, presión media y presión
alta. Las lámparas de arco de mercurio de alta presión son
la fuente más intensa de luz ultravioleta, siendo diez ve-
ces más potentes que las lámparas de presión media pero ope-
ran a temperaturas muy altas de manera que en general es ne-
cesario enfriar con agua lo que puede conducir a inestabili-
dad e intensidad variable. Asimismo, debido a sus elevadas
20 temperaturas de operación, su duración útil es solamente de
unas 200 horas. La lámpara de arco de mercurio de presión
media opera a temperatura más baja que la lámpara de alta
25 presión y tiene una duración útil de 1000 horas como mínimo.

1 Aunque la lámpara de arco de mercurio de presión media ope-
ra a temperaturas más bajas que las lámparas de alta presión,
todavía se alcanzan temperaturas de 800°C y es necesario re-
frigerar eficazmente. Para enfriar se utilizan generalmente
5 aire o agua.

Las lámparas de arco de mercurio de baja presión operan
casi a la temperatura ambiente y tienen una duración útil de
2500 a 12.000 horas. Emiten dos niveles de radiación centra-
dos en 254 nm y 185 nm pero su intensidad es demasiado baja.

10 Las lámparas de arco de mercurio de presión media son
las más ampliamente aceptadas debido a que ofrecen mucho ma-
yor rendimiento que las lámparas de mercurio de baja presión
y mayor duración que las de alta presión. No solo las lámparas
de mercurio generan radiación ultravioleta sino que también
15 emiten en la región infrarrojo y visible. La radiación infra-
rojo no inicia la polimerización pero contribuye a su pro-
pagación una vez que se ha conseguido la iniciación.

Se han citado rendimientos de hasta el 50 % de genera-
ción de ultravioleta por las lámparas de mercurio de presión
20 media. Una lámpara que genera un alto porcentaje de radiación
ultravioleta generará una cantidad proporcionalmente menor
de radiación visible e infrarroja y viceversa.

Las lámparas que operan a baja presión de vapor (en la
gama de presiones medias) requieren un mayor amperaje y ge-
neran un mayor porcentaje de radiación ultravioleta. Las lám-
25

1 paras que operan a gran presión de vapor (dentro del inter-
 valo de presiones medias) requieren un mayor voltaje y gene-
 ran más radiación infrarroja; por lo tanto, la producción de
 ultravioleta varía de unas lámparas de presión media a otras.
5 La elección de las lámparas puede depender del tipo de siste-
 ma que ha de ser vulcanizado.

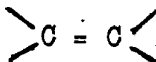
 Las longitudes de onda específicas de la luz más efi-
 caz varían con el recubrimiento empleado y con el paquete de
 fotosensibilizante particular empleado. En términos genera-
10 les, son adecuadas unas longitudes de onda del orden de 2500
 a 4000 angstroms.

 Los componentes de una formulación vulcanizable por la
 radiación ultravioleta generalmente contienen una resina insa-
 turada, un monómero reactivo, un monómero multifuncional y
15 un fotoiniciador. El monómero multifuncional desempeña un
 doble papel como agente de entrecruzamiento y como disolven-
 te reactivo. En la mayoría de los casos, el tipo de resina
 insaturada influye en las propiedades del recubrimiento ultra-
 violeta más que el monómero reactivo o que el monómero mul-
20 tifuncional.

 Las resinas insaturadas son habitualmente polímeros
 de bajo peso molecular u "oligómeros" que contienen un grupo
 funcional que participa en el proceso de polimerización. Las
 resinas insaturadas que se emplean comunmente son tales com-
25 puestos que contienen grupos polares, de preferencia ureta-

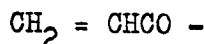
1 nos. Sin embargo, se pueden emplear poliéteres, epóxidos,
amidas y similares que terminen en dos o más grupos insatu-
rados, con preferencia del tipo acrílico, y que son etilé-
nicamente fotopolimerizables.

5 Los monómeros monofuncionales empleados son impor-
tantes para las propiedades finales de la película tales co-
mo flexibilidad, adhesión, tenacidad y dureza. Los monóme-
ros monofuncionales reducen la viscosidad de la formulación
vulcanizable por la radiación ultravioleta. Los monómeros
10 monofuncionales también son extraordinariamente importantes
para la velocidad de vulcanización del sistema. Por ejemplo,
los monómeros acrílicos vulcanizan aproximadamente diez veces
más deprisa que los monómeros metacrílicos que, a su vez, son
más sensibles que los ésteres vinílicos, los éteres vinílicos
15 o los estirenos. Los monómeros que pueden polimerizarse de
acuerdo con esta invención contienen como mínimo un grupo eti-
lénicamente insaturado polimerizable de la siguiente estructura:



20

Entre estos monómeros, se prefieren los que contienen
como mínimo un grupo acrílico de la siguiente estructura:



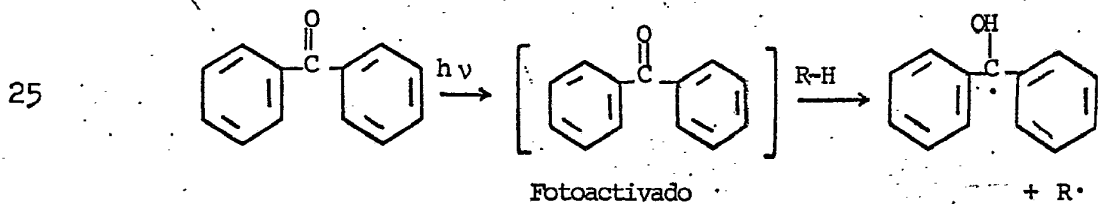
25

1 Son ilustrativos de este tipo de monómeros el ácido
acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato
de butilo, acrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo,
5 acrilato de butoxietilo, acrilato de dicitlopentenilo, acri-
lato de isodecilo, acrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de
glicidilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-metoxi-
etilo, acrilato de 2-(N,N-dietilamino)etilo, acrilato de tri-
metoxialiloximetilo, acrilato de vinilo, acrilato de 2-hidro-
10 xipropilo, acrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de (metil-
carbamil)etilo. Los compuestos acrílicos son muy conocidos
y los citados anteriormente son solamente ilustrativos; es
adecuado cualquier compuesto fotovulcanizable que contenga
un grupo acrílico.

15 Además de los monómeros acrílicos, también podemos
mencionar los monómeros metacrílicos, nitrilos, olefinas,
haluros de vinilo, ésteres vinílicos, vinilcetonas, éteres
y tioéteres vinílicos y diversos monómeros que contienen
azufre y nitrógeno. Otros monómeros fotovulcanizables resul-
tarán evidentes al experto en química de la polimerización.
20 Los compuestos específicos mencionados son solamente ilustra-
tivos y no agotan la lista. Se agregan monómeros multifun-
cionales junto con monómeros monofuncionales cuando se desea
aumentar la densidad de entrecruzamiento del recubrimiento.
25 Los monómeros multifuncionales son preferiblemente del tipo
acrílico, tales como diacrilato de neopentilglicol, triacri-

1 lato de pentaeritritol, diacrilato de 1,6-hexanodiol y triacri-
lato de trimetilolpropano. Los monómeros acrílicos multifun-
cionales citados lo son solamente con fines ilustrativos.
Como en el caso de los monómeros monofuncionales antes indi-
5 cados, es adecuado cualquier monómero multifuncional capaz
de vulcanizarse por exposición a la radiación.

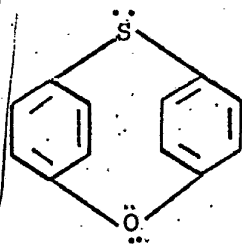
El sistema fotoiniciador constituye una parte vital
de la formulación vulcanizable por ultravioleta. Los fotoini-
ciadores son compuestos que absorben la radiación y convier-
ten la energía absorbida en un estado de triplete reactivo
que es un radical libre y por lo tanto extraordinariamente
reactivo. Un tipo de sistema fotoiniciador utilizado es el
10 que actúa por abstracción de hidrógeno. La existencia del
grupo carbonilo es la principal responsable de las especiales
propiedades de este sistema fotoiniciador. Situado sobre el
átomo de oxígeno del grupo carbonilo se encuentra una pareja
solitaria de electrones que ocupan un orbital no enlazante.
15 El orbital no enlazante es una transición electrónica que
comunica propiedades de radical libre al grupo carbonilo.
El grupo carbonilo fotoactivado debe interaccionar con otra
20 sustancia que pueda donar un átomo de hidrógeno.



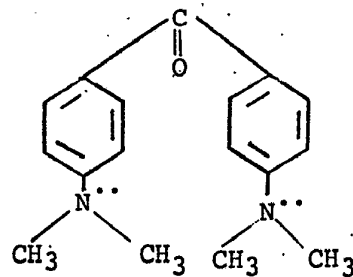
1 Los compuestos que además del grupo carbonilo contie-
nen otros heteroátomos o grupos que también contienen una
pareja solitaria de electrones asociada con ellos parecen
ejercer un efecto sinérgico y aumenta la fotoactividad del
5 centro carbonílico.

Son ejemplos los siguientes:

Tioxantona

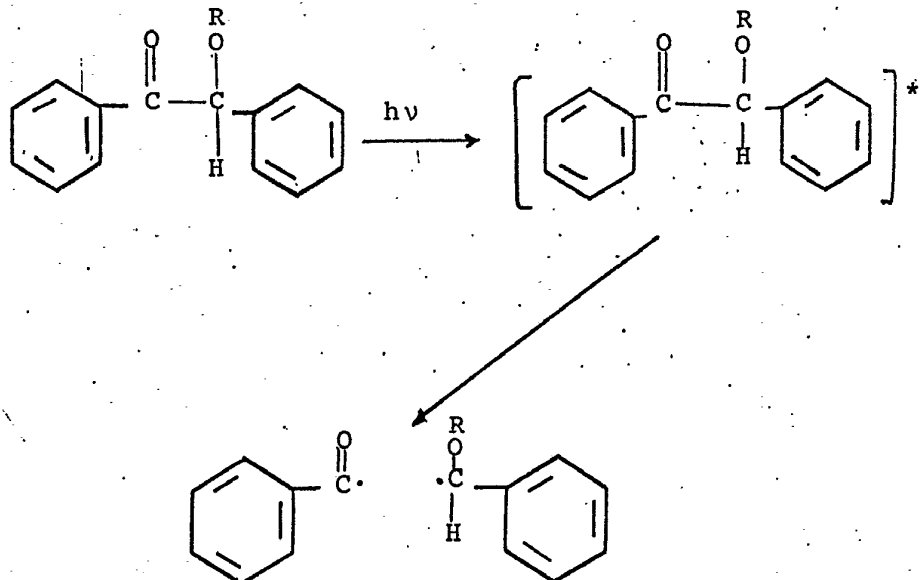


Cetona de Michler



10

Otro tipo de sistema fotoiniciador experimenta una
fisión heterolítica que rompe el enlace carbono-carbono den-
15 tro de la molécula, como ilustra el siguiente esquema:



20

25

1 La inhibición del aire o el efecto del oxígeno sobre
la vulcanización por ultravioleta termina rápidamente la po-
limerización por radicales libres. La razón de ello es que
el oxígeno es un radical en su estado agrupado y de aquí su
5 gran reactividad frente a otros radicales. La reacción del
oxígeno con el iniciador y con los radicales poliméricos
en crecimiento produce radicales peróxido (PO_2^*) que produ-
cen abstracción H de un donador de hidrógeno terminando con
ello la cadena. El efecto global es la formación de cadenas
10 poliméricas cortas que dan lugar a una superficie pegajosa
con malas características de recubrimiento. Cuanto más rápi-
da sea la propagación, menos importante es la reacción con
el oxígeno. Un co-iniciador muy activo con el fotoiniciador
del tipo de benzofenona es un donador de hidrógeno muy reac-
15 tivo. Las aminas terciarias son donadores de hidrógeno muy
reactivos en combinación con la benzofenona. El radical α -ami-
no formado reacciona con el oxígeno que se encuentra en el
recubrimiento así como el que se encuentra en la superficie
inmediata.

20 Son ilustrativos de estos fotoiniciadores la benzoina,
el bencilo y los éteres benzoínicos; las cetonas aromáticas
policíclicas, v.g. benzofenona y sus derivados. Las aminas
utilizadas como fotosinérgicos en combinación con las ceto-
nas aromáticas policíclicas producen una notable aceleración
25 de la velocidad de vulcanización. Se ha encontrado que ciertos

1 compuestos halogenados son fotoiniciadores muy eficaces.
Otros fotoiniciadores dignos de mención son los compuestos
mercapto, los óxidos de aminas y los derivados de fosfina.

5 Los fotoiniciadores se emplean en proporciones del
orden del 0,5 al 20 % y más corrientemente del 1 al 5 %.
En la selección del fotoiniciador, los más eficaces para pro-
vocar la polimerización son los que presentan elevados coefi-
cientes de extinción a las longitudes de onda que correspon-
den a la banda de emisión de las lámparas vulcanizantes.

10 La combinación de propiedades que ha de reunir un re-
cubrimiento polimerizable de esta invención son: excelente
adhesión, recubrimiento al substrato de lámina vinílica
acolchada junto con el equilibrio apropiado de propiedades
termoplásticas para conseguir una excelente retención del
15 brillo, resistencia al rayado, resistencia al rozamiento,
resistencia a las manchas, flexibilidad, resistencia a la
abrasión, superficie exenta de pegajosidad y excelente trans-
parencia que aumenta sustancialmente la calidad de los pavi-
mentos vinílicos laminares convencionales. Los ejemplos que
20 siguen son ilustrativos de las formulaciones de esta invención.

25 EJEMPLO I

Se produce una composición de recubrimiento fotocura-
ble con la siguiente formulación en partes en peso.

Pluracol TP-340 acrilado (Basfwyandotte
Polyether, peso molecular medio 300)

65

1	Diacrilato de 1,6-hexanodiol	20
	Acrilato de isodecilo	10
	Eter butílico de benzofina	2,5

5 El poliéter acrilado es el producto de reacción de 10 moles de acrilato de etilo y 1 mol de Pluracol TP 340. Se añaden 0,29 g de fenotiazina y 0,14 g de nitrobenzoceno como inhibidores de la polimerización térmica. Las sustancias reaccionantes se calientan a una temperatura del calderín de 103°C, a la cual se separa el azeótropo de agua/acrilato de etilo. La temperatura del calderín se reduce a 50°C y se añaden 14,5 del complejo de organotitanato Tyzor TPT de DuPont como catalizador. Se deja que la temperatura de reacción aumente lentamente hasta un máximo de 130°C. En este punto se separa el exceso de acrilato de etilo de las 15 sustancias reaccionantes por destilación a vacío. El residuo del calderín se mezcla bien con 1 g de agua para destruir el catalizador y después se filtra para separar el catalizador agotado.

20 Se realizan vulcanizaciones de 2,5 mils (0,038 mm) de la composición de recubrimiento en atmósfera de nitrógeno por exposición durante no más de 2 segundos a la irradiación de una lámpara de vapor de mercurio de presión media, Hanovia, de 200 wátios/pulgada (80 wátios/cm).

EJEMPLO II

25 Se obtiene una composición de recubrimiento fotocura-

1 ble con la siguiente formulación en partes en peso.

	Oligómero de uretano	60
	Diacrilato de neopentilglicol	15
	Acrilato de (metilcarbamil)etilo	35
5	Benzofenona	2,5

El oligómero de uretano es el producto de reacción a unos 40-50°C de un mol de poli(ϵ -caprolactona) con un peso molecular medio de 550 aproximadamente (que se obtiene por reacción de ϵ -caprolactona utilizando trimetilolpropano como iniciador), 3 moles de diisocianato de isoforona y 3 moles de acrilato de 2-hidroxietilo. Se vulcanizan 2,0 mils (0,051 mm) para formar una película seca mediante exposición a lámparas de mercurio de presión media, de 2,2 kilowatios, en atmósfera de nitrógeno.

15

EJEMPLO III

Se prepara una composición de recubrimiento fotocurable con la siguiente formulación en partes en peso:

	Poliéster metacrilado	50
	Triacrilato de pentaeritritol	25
20	Triacrilato de trimetilolpropano	15
	Acrilonitrilo	5
	Acrilato de β -hidroxietilo	10
	.2,5-Acetofenona	2,5

El poliéster metacrilado se prepara a partir de un poliéster constituido por 2 moles de 1,6-hexanodiol, 2 mo-

25

les de ácido adípico y 1 mol de ácido isoftálico que se hace reaccionar con 2 moles de metacrilato de glicidilo. Se agregan 0,05 g de fenotiazina y 0,025 g de nitrobenzoceno al metacrilato de glicidilo monómero para inhibir la polimerización prematura. El metacrilato de glicidilo se agrega a lo largo de 1 hora, controlando la reacción exotérmica a una temperatura de 100°C. Una vez completada la adición, se mantiene la mezcla reaccionante a 100-105°C hasta que se obtiene un índice de acidez de 18.

La vulcanización de una capa de 1,0 mils (0,025 mm) se realiza por exposición a dos lámparas de mercurio de presión media, de 200 vatios/pulgada (80 vatios/cm), durante 4 segundos en atmósfera de nitrógeno.

EJEMPLO IV

Resina epoxi acrilada (resina de Bisfenol A Epiclorhidrina de la Shell Chemical DRH-302)	30
Diacrilato de neopentilglicol	45
Acrilato de 2-etilhexilo	35
Disulfuro de bencilo	3,5

La resina epoxi acrilada es un polímero epoxi convencional que se ha hecho reaccionar con ácido acrílico para introducir en el polímero una insaturación terminal de tipo acrílico.

Se vulcaniza una capa de 2,0 mils (0,051 mm) en atmósfera de nitrógeno por exposición a dos lámparas de mercurio

1 de presión media de 200 watios/pulgada (80 watios/cm).

EJEMPLO V

Recubrimiento vulcanizado al aire

	Aducto de uretano	30
5	Aceite de soja epoxidado acrilado	20
	Acrilato de (metilcarbamil)etilo	40
	Diacrilato de neopentilglicol	10
	2-Clorotioxantona	2
	Metildietanolamina	3

10 El aducto de uretano se prepara haciendo reaccionar a 40-45°C 1,0 moles de diisocianato de trimetilhexametileno disueltos en 0,1 moles de acrilato de 2-fenoxietilo con 2 moles de acrilato de 2-hidroxietilo. El aceite de soja epoxidado acrilado contiene por término medio 2,2 grupos acrililo.

15

Se vulcanizan películas de 1,0 mils (0,025 mm) al aire por exposición a lámparas de mercurio de presión media de 2,2 kilowatios.

EJEMPLO VI

20	Amina acrilada	80
	N-vinilpirrolidona	20
	Benzofenona	3,0

La amina acrilada se prepara a partir de una mezcla de 53,5 g de diacrilato de dietilenglicol y 8,6 g de piperazina en 22 ml de metanol anhidro a 20°C durante una hora. Al ca-

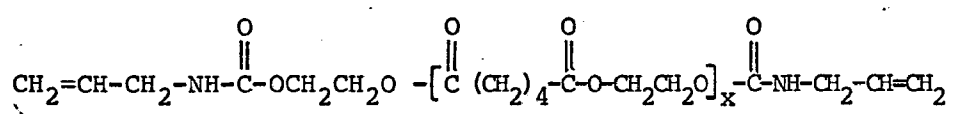
25

1 bo de una hora, se destila el metanol dejando una amina
acrilada líquida incolora. La vulcanización tiene lugar por
exposición durante 3 segundos bajo una lámpara de mercurio
de presión media de 550 wátios, en atmósfera de nitrógeno.

5 Se observará que los ejemplos aquí presentados de ma-
teriales poliméricos etilénicamente insaturados para la vul-
canización ultravioleta que cumplen los requisitos previos
necesarios para los recubrimientos de esta invención se dan
solamente con fines ilustrativos. También son utilizables
10 otros constituyentes poliméricos de recubrimiento capaces
de cumplir los requisitos previos necesarios.

Por ejemplo, en la patente estadounidense 3.699.084
se describe un polieno con una molécula que contiene como
mínimo dos enlaces carbono-carbono insaturados, dispuestos
15 en las posiciones terminales sobre un esqueleto principal
de la molécula y un componente politiólico con una molécula
que contiene múltiples grupos funcionales-SH colgantes o
situados terminalmente por molécula media capaces de vulcani-
zarse en presencia de radicales químicos libres tales como:

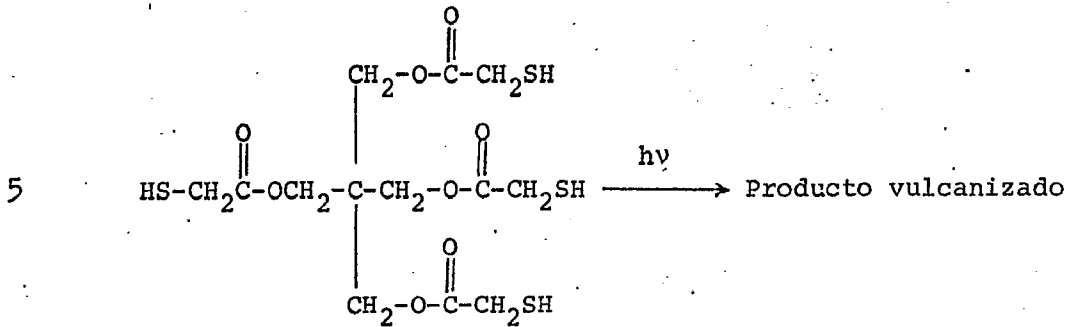
20 90 partes



Poliéster-uretano-dieno

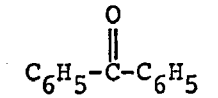
25

1 10 partes



Tetrakis(tioglicolato) de pentaeritritol

10 1 Parte



Fotoiniciador

15 La patente estadounidense 3.509.234, concedida a Burlant, describe que los recubrimientos vulcanizables por radiación que comprenden monómeros vinílicos y una resina formada haciendo reaccionar primero un polímero hidroxilado constituido esencialmente por carbono, hidrógeno y oxígeno con un grupo -NCO de diisocianatos monoméricos para formar un polímero terminado en isocianato y haciendo reaccionar posteriormente el grupo -NCO residual de dicho diisocianato monomérico con un acrilato de hidroxialquilo o un metacrilato de hidroxialquilo monomérico, introduciendo con ello en dicha resina grupos insaturados α, β -olefínicos donde cada uno de los cuales está separado de la cadena principal carbono-carbono de dicha resina por dos grupos uretano, tal como:

20

25

1

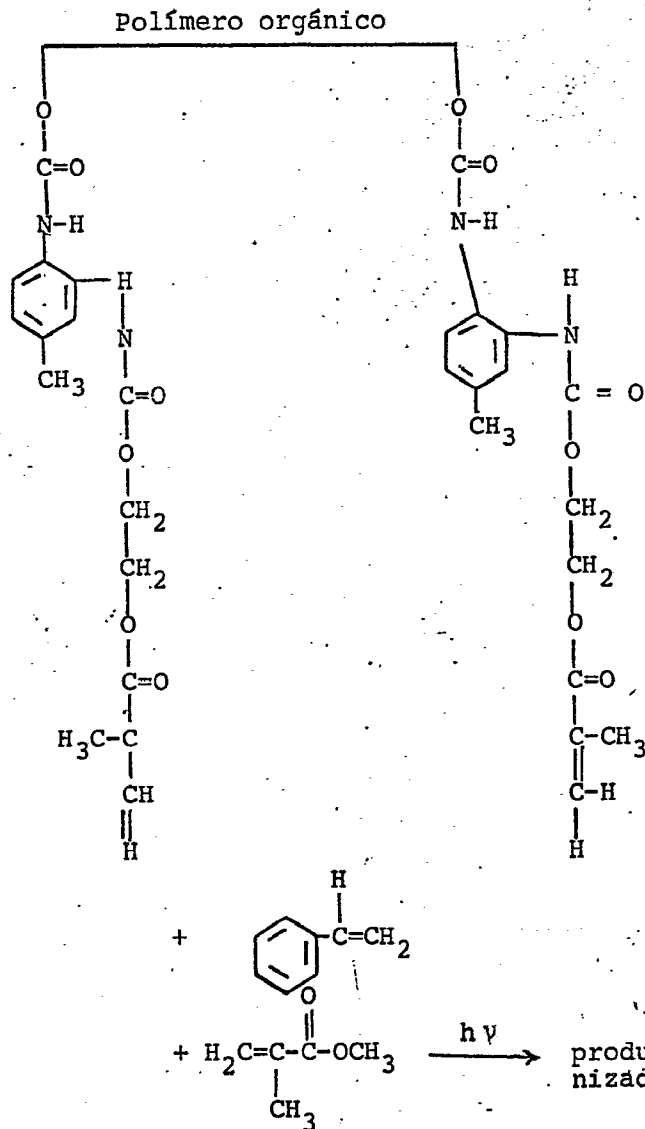
5

10

15

20

25



También se sabe, como demuestra la patente estadounidense 3.923.523, que puede obtenerse una composición fotocurable a partir de un poliol con un grupo éster α, β -insaturado fotopolimerizable y un anhídrido policarboxílico tal co

1 mo el anhídrido piromelítico, junto con un iniciador de la
fotopolimerización y, opcionalmente, un monómero fotopolime-
rizable, obtenido de la siguiente forma: se disuelven 0,1
moles del producto de reacción de éter diglicídico de
5 neopentilglicol y ácido acrílico (relación molar 1/2) en
70 g de N-vinilpirrolidona y se añaden a la solución, con
agitación, 0,1 moles de dianhídrido piromelítico. Después
la mezcla se hace reaccionar a la temperatura ambiente du-
rante 24 horas. Se obtiene una solución de poliéster con una
10 viscosidad de 13.200 poises a 25°C.

La composición fotocurable se prepara agregando 37,8
partes (sobre el peso de la composición) de triacrilato de
trimetilolpropano y 2 partes de éter benzoilmetílico a 60
partes de la solución de poliéster obtenida. La composición
15 se vulcaniza hasta formar una película de 1,0 mils (0,025 mm)
por exposición a una lámpara de mercurio de alta presión
de 500 wattios, a una distancia de 30 cm, lo que requiere
0,3 segundos.

Se observará que esta invención no reside en ninguna
20 clase particular de recubrimientos ultravioleta. Los exper-
tos en este campo observarán que no todos los recubrimientos
fotocurables son adecuados para cumplir las características
previas requeridas en esta invención. Por ejemplo, hay compo-
siciones de recubrimiento que se degradan rápidamente, re-
25 quieren un tiempo de residencia prolongado y no dan resulta-

1 dos consistentes en el proceso. Otros recubrimientos serán demasiado frágiles o presentarán mala resistencia a las manchas, mala retención del brillo y malas propiedades de desgaste, etc.

5 Los recubrimientos vulcanizables por ultravioleta con las características necesarias aquí descritas, que presentan una gran retención del brillo, resistencia al rayado y al rozamiento, resistencia a las manchas, flexibilidad, resistencia a la abrasión, superficie no pegajosa y excelente
10 transparencia, presentan la siguiente gama de propiedades:

Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²)	2000-4000 (140-280)
Alargamiento, %	15-50
Módulo de Young	30.000-90.000

15 Se obtienen mejores resultados cuando las propiedades físicas son:

Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²)	2900 (203)
Alargamiento, %	26
Módulo de Young	61.000

20 Los recubrimientos por ultravioleta cuyas propiedades no están dentro de los límites citados no son adecuados para los pavimentos de láminas vinílicas acolchadas. En la formulación de un recubrimiento sobre un substrato, es extraordinariamente importante adecuar el recubrimiento al substrato.
25 Por ejemplo, la patente de Boranian 3.924.023 describe

1 la aplicación de un recubrimiento fotopolimerizable sobre
una baldosa vinílica rígida de asbesto y asfalto. Como la
baldosa vinílica es rígida y como tal no cede cuando se ex-
pone al tráfico andado, toda la energía es absorbida por
5 la superficie de la baldosa, con lo que es necesario formu-
lar un recubrimiento ultravioleta muy duro. Para conseguir
esto, el alargamiento debe ser muy pequeño (aproximadamente
del orden del 5 %), formándose entonces un recubrimiento
frágil. Esto sería inaceptable para un pavimento vinílico
10 de lámina acolchada.

Por otra parte, el pavimento de lámina vinílica acol-
chada es un substrato espumado flexible más blando, comple-
tamente diferente del de una baldosa vinílica rígida. Como
tal, cuando se expone al tráfico andado, la energía es ab-
15 sorbida por la espuma y no por la superficie como ocurría
en la baldosa vinílica. Teniendo esto en cuenta, son apli-
cables unos recubrimientos más blandos y flexibles al pavi-
mento de lámina vinílica acolchada. Si se aplica un recubri-
miento vulcanizable por ultravioleta, formulado para una
20 baldosa vinílica rígida, sobre una lámina vinílica acolcha-
da, el recubrimiento, debido a que es duro y bastante frá-
gil, se agrieta y se desprende del substrato vinílico fle-
xible. Al mismo tiempo, si se aplica un recubrimiento vulca-
nizable por ultravioleta, formulado para láminas vinílicas
25 acolchadas, sobre una baldosa vinílica rígida, al ser un

1 recubrimiento más blando la resistencia al desgaste y la
retención del brillo serán bastante peores.

5 En la práctica de la invención, se recubre un substrato de fieltro de asbesto con un plastisol vinílico espumable flexible, y se calienta para gelificar la composición espumable después de lo cual se aplica sobre la superficie del recubrimiento gelificado . El gel vinílico así impreso se recubre después con un superpuesto vinílico transparente y se pasa por una estufa a alta temperatura (350 a 450°F,
10 177 a 232°C) para fundir por completo el superpuesto vinílico transparente mientras al mismo tiempo se expande el substrato de espuma flexible hasta el espesor requerido. La lámina de vinilo expandida, al salir de la estufa a alta temperatura a una velocidad lineal de 40-110 pies/minuto (12-
15 33 m/minuto), se enfría entre 100 y 180°F (38 y 82°C) después de lo cual se aplica un recubrimiento vulcanizable por ultravioleta al 100 % de sólidos, que comprende los siguientes componentes:

20	Oligómero de acrilouretano	70
	Acrilato de 2-etilhexilo	30
	Diacrilato de hexanodiol	4
	Eter butílico de benzoína	1

25 El oligómero de uretano terminado en isocianato de peso molecular medio se prepara en el monómero acrilato de 2-etilhexilo. Se agrega una cantidad estequiométrica

1 de acrilato de hidroxietilo para realizar la terminación
con acrilato. La tela recubierta se pasa después por una
estufa de lámparas ultravioleta, utilizando una corriente
gaseosa apropiada, es decir, si el recubrimiento vulcaniza-
5 ble por ultravioleta requiere un medio no oxidante, se uti-
liza una corriente de nitrógeno gaseoso. Si el recubrimien-
to vulcanizable por ultravioleta puede ser vulcanizado al
aire, se emplea una corriente de aire. Después se enfría la
tela y se arrolla para su transporte.

10 El recubrimiento vulcanizable por ultravioleta utili-
zado presentará unas propiedades físicas comprendidas entre
los límites siguientes:

Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²)	2000 a 4000 (140 a 280)
15 Alargamiento, %	15 a 50
Módulo de Young	30.000 a 90.000

La viscosidad del recubrimiento ultravioleta es ex-
traordinariamente importante para conseguir las caracterís-
ticas de nivelación necesarias requeridas.

20 Debe observarse que el recubrimiento vulcanizado por
ultravioleta está siendo aplicado a una superficie estampa-
da y, como tal, el recubrimiento debe ser de una consistencia
tal que no llene los valles de la superficie dejando un re-
cubrimiento demasiado delgado sobre las zonas planas. Tam-
25 bién es interesante observar que cuando se trata de un re-

1 cubrimiento vulcanizable por ultravioleta que requiere una
atmósfera inerte para una vulcanización apropiada, si la
viscosidad del recubrimiento es muy baja retendrá aire en
la superficie del mismo que puede inhibir la vulcanización
5 superficial adecuada y puede dar lugar a una superficie pe-
gajosa.

Las viscosidades para los sistemas vulcanizables por
ultravioleta están comprendidas generalmente entre 3000 y
15.000 cps a las temperaturas ambiente. Se han utilizado
10 recubrimientos de viscosidad mucho mayor; sin embargo, en
general se evitan los recubrimientos de viscosidad muy baja.

El recubrimiento vulcanizable por ultravioleta puede
ser aplicado mediante una recubridora de rodillo directo;
sin embargo, pueden emplearse otros medios de aplicación
15 como recubrimiento por atomización, recubrimiento en cortina,
recubrimiento por extrusión y similares.

El nitrógeno es el gas de barrido preferido para los
recubrimientos vulcanizables por ultravioleta que requieren
una atmósfera no oxidante. Los volúmenes de nitrógeno man-
20 tenidos sobre la tela dependerán fundamentalmente de la ve-
locidad lineal y de la distancia entre la tela y las lámpa-
ras. Si no se mantiene un flujo de nitrógeno suficientemente
alto para excluir el oxígeno, puede producirse cierta inhi-
bición de la vulcanización superficial por el oxígeno que
25 puede dar lugar a una superficie pegajosa con malas pro-

1 propiedades físicas. Ya se trate de un recubrimiento vulcaniza-
ble por ultravioleta al aire o en nitrógeno, es necesario
emplear una cantidad suficiente de gas de barrido (nitróge-
no o aire) porque a las temperaturas de operación compren-
5 didas entre 100 y 180°F (38 y 82°C), se produce cierta vola-
tilización de los monómeros reactivos en la estufa de lámpa-
ras ultravioleta que deben ser eliminados. De otra forma se
depositarían sobre las lámparas y los reflectores, donde se
degradarían. La deposición y degradación resultantes de los
10 monómeros reactivos conduce a una pérdida del rendimiento de
las lámparas ultravioleta y, por consiguiente, puede condu-
cir a una vulcanización incompleta. La corriente gaseosa de-
be ser tal que, de hecho, se establezca un flujo laminar que
retenga los humos de monómeros sobre la tela móvil y extraiga
15 dichos humos por la salida de la estufa de lámparas ultra-
violeta.

 La estufa de lámparas ultravioleta está constituida
por una serie de lámparas de arco de mercurio de presión
media, que operan dentro de unas longitudes de onda de 1800Å
20 a 4000Å, proporcionando 750 watios por pulgada lineal de
radiación ultravioleta (300 watios/cm lineal) a través de to-
da la superficie recubierta de la tela. La cantidad de lám-
paras ultravioleta y la intensidad de las lámparas viene de-
terminada por las velocidades de la línea, la química del
25 recubrimiento y el espesor de este último.

1 Se ha encontrado que, cuando se emplean ciertos inhi-
bidores químicos ácidos en las tintas para el estampado
químico, es necesario aplicar una capa de barrera 23 sobre
la lámina así impresa. La capa de barrera recoge cualquier
5 exceso de inhibidor ácido que podría haber presente en la su-
perficie de la lámina vinílica caliente antes de aplicar la
capa vulcanizable por ultravioleta. Cuando hay presente un
inhibidor ácido en la interfase del recubrimiento vulcanizable
por ultravioleta con el substrato vinílico, actúa estabilizan-
10 do los radicales libres dando lugar a un recubrimiento sin
vulcanizar, con muy mala adhesión. Las capas de barrera de
este tipo que han resultado ser especialmente eficaces son
las resinas de poli(cloruro de vinilo) de bajo peso molecular,
15 los copolímeros de cloruro de vinilo/acetato de vinilo y las
resinas acrílicas. El producto vinílico laminar acolchado
así recubierto con una capa vulcanizable por ultravioleta
presenta ventajosamente superiores propiedades de retención
del brillo, resistencia al rayado y al rozamiento, resisten-
20 cia a la abrasión, resistencia a las manchas ^{y tiene} una superfi-
cie seca no pegajosa y excelente transparencia y adhesión.

 La retención del brillo en el caso de una superficie
de artículos laminares vinílicos acolchados es la capacidad
de esa superficie de conservar los valores de la reflectancia
especular (brillo) para una duración en servicio satisfacto-
25 ria mientras está en uso como superficie de acabado de pavi-

1 mento. Los métodos de laboratorio que han resultado útiles
para comparar la retención del brillo de la superficie de
los pavimentos utilizan aparatos de medida de la frotabi-
lidad. Un substrato para pavimentos se expone a 15, 250 y
5 500 ciclos de la máquina fregadora con 10 mils (0,254 mm)
de una solución de fregado. Se registra la pérdida del grado
de brillo como el número de ciclos necesarios para obtener
una pérdida visual inicial del brillo. El porcentaje de pér-
dida del brillo se registra como la relación de la diferencia
10 entre el brillo inicial y final y el brillo inicial.

 El ensayo de retención del brillo del producto viníli-
co laminar acolchado recubierto dió unos valores de la pér-
dida de brillo del orden de la mitad de los de los productos
vinílicos laminares acolchados convencionales.

15 Un método generalmente aceptado en la industria para
la evaluación de la resistencia al rozamiento es el conoci-
do como "ensayo del tacón". Se frota varias veces (habitual-
mente de 5 a 10 veces) un tacón sobre la superficie de un
substrato para pavimento y se examina esta superficie al mi-
20 croscopio para determinar las marcas de rozamiento y las ro-
turas superficiales. Las superficies de láminas vinílicas
acolchadas convencionales presentan rozamientos en el ensa-
yo de tacón pero la superficie recubierta con una capa vul-
canizable por ultravioleta aparece limpia de marcas de roza-
25 miento en el mismo ensayo.

1 Otro ensayo comúnmente aceptado en la industria para
el ensayo de rayado es el denominado "ensayo de la moneda".
Se frota una moneda sobre la superficie del substrato para
pavimentos y se examinan las rayas y las roturas superficia-
5 les. La lámina vinílica acolchada convencional presenta
rayas mientras que la superficie recubierta con una capa
vulcanizable por ultravioleta está exenta de marcas.

La resistencia a la abrasión de los artículos lamina-
res vinílicos acolchados se calcula normalmente como milé-
10 simas de pulgada de espesor de la superficie perdidas por
cada 1000 ciclos de un abrasímetro superficial. En nuestra
opinión, el abrasímetro superficial no constituye un ensayo
tan preciso como el que consiste en depositar un substrato
para pavimentos en una zona de intenso tráfico y examinar
15 visualmente el pavimento después de un periodo razonable
de tiempo. Sin embargo, es un ensayo que permite evaluar las
diferencias relativas en los substratos para pavimentos.

Los ensayos realizados con un abrasímetro Taber, 5000
ciclos, rueda CS-17, carga 1000 g, succión 60, demuestran
20 que la resistencia a la abrasión del substrato recubierto es
tal que la pérdida por abrasión es del orden de 2,25 veces
menor que la de un substrato laminar vinílico acolchado con-
vencional, para un mismo número de ciclos de ensayos de
abrasión.

25 La resistencia a las manchas de un substrato para pa-

1 vimentos constituye una medida de su resistencia a la mi-
gración de los materiales colocados en contacto con el piso
que puede dar lugar a una mancha permanente. Los materiales
domésticos normales que pueden entrar en contacto con el pa-
5 vimento y que producen manchas son productos tales como yodo,
mertiolato, mercurocromo, mostaza, barras de labios, cremas
de calzado y tinta. Los ensayos de resistencia a las manchas
se realizan habitualmente aplicando una mancha de 1/4 a 1/2"
(6,3 a 12,7 mm). Al cabo de 6 horas se frota la mancha. Las
10 manchas se clasifican visualmente. El substrato laminar vi-
nílico acolchado recubierto con una capa vulcanizable por
ultravioleta presenta una marcada mejora en todos los ensa-
yos de manchado con los productos antes citados sobre el subs-
trato laminar vinílico acolchado convencional.

15 El substrato recubierto con una capa vulcanizable por
ultravioleta presenta una superficie exenta de pegajosidad.
Los productos laminares vinílicos normales para pavimentos
que contienen plastificantes que exudan a la superficie pro-
ducen una superficie oleosa que atrae y retiene la suciedad.
20 El recubrimiento ultravioleta no contiene plastificantes ni
ningún otro producto que pueda volverse incompatible y exu-
dar a la superficie. Los ingredientes del recubrimiento vul-
canizable por ultravioleta han reaccionado por completo al
exponerlos a la radiación ultravioleta, produciendo una pel-
25 cula completamente seca.

1 La claridad óptica del color aumenta con la aplicación del recubrimiento vulcanizable por ultravioleta que produce una superficie libre de imperfecciones y de huecos debilitadores de las propiedades.

5 La adhesión del recubrimiento ultravioleta es excelente porque se produce una cierta penetración del recubrimiento húmedo en la capa subyacente de vinilo transparente y se entrecruza químicamente por exposición a la radiación ultravioleta.

10 Por lo tanto, esta invención representa un avance de gran importancia en la industria de los pavimentos vinílicos laminares ya que proporciona un recubrimiento vulcanizable por ultravioleta sobre los artículos laminares vinílicos acolchados convencionales que mejora sustancialmente las propiedades de resistencia a las manchas y al desgaste y de retención del brillo, todo ello sin necesidad de agregar nuevas etapas al proceso.

15 Aunque se ha descrito y mostrado con detalle aquí algunas realizaciones particulares de la invención, no existe ninguna intención de limitar la invención a los detalles de estas realizaciones. Por el contrario, la invención cubre todas las modificaciones, alternativas, realizaciones, aplicaciones y equivalentes de la misma siempre que caigan dentro del espíritu y alcance de la invención, de la memoria y de
20
25 las reivindicaciones del apéndice.

1 En resumen la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la producción de artículos
laminares acolchados que comprende las siguientes etapas:
- recubrir un substrato con una composición vinílica espumable flexible y calentar para gelificar la composición espumable,
 - aplicar un dibujo decorativo sobre la superficie del recubrimiento gelificado,
 - 10 - aplicar una sobrecapa vinílica transparente sobre el dibujo decorativo y hacer pasar por una estufa a alta temperatura para fundir la sobrecapa vinílica transparente y expandir la espuma hasta el espesor requerido,
 - 15 - enfriar la superficie de la lámina a una temperatura que permita la unión con un recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica,
 - aplicar una composición de recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica que está esencialmente exento de disolvente y esta constituido como mínimo por un compuesto
 - 20 orgánico que contiene por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados fotopolimerizables por molécula y es capaz de vulcanizarse por exposición a la radiación actínica para formar un recubrimiento continuo,
 - 25 - exponer la lámina así recubierta a la radiación actínica



1 hasta que dicho recubrimiento ha solidificado,
con lo que se logran unas propiedades físicas en el recubri-
miento vulcanizado por la radiación del actinio, que caen
dentro de la siguiente gama

5 Resistencia a la tracción, psi 2000-4000 (140-280)
(kg/cm²)

Alargamiento, % mayor de 15

Módulo de Young 30.000-90.000

10 donde la resistencia a las manchas, la resistencia al rayado
y al rozamiento, la resistencia a la abrasión y las propieda-
des de retención del brillo son considerablemente aumentadas
por la presencia del recubrimiento vulcanizable por la radia-
ción actínica.

15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
la capa espumable está constituida por resinas de poli(clo-
ruro de vinilo), plastificantes, agentes espumantes, pigmen-
tos y activantes utilizados para conseguir una capacidad de
espumado del 200 % como mínimo.

20 3. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de la sobrecapa transparente situada sobre la superficie im-
presa contiene resinas de poli(cloruro de vinilo), plastifi-
cantes, estabilizantes al calor y estabilizantes a la luz.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el sustrato es un fieltro de asbesto.

25 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-



1 de el dibujo decorativo se aplica por cualquiera de las técnicas convencionales tales como estarcido en seda, rotograbado, rejilla rotatoria y similares.

5 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el estampado se realiza por aplicación al rotograbado de inhibidores químicos en las tintas de impresión.

7. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el estampado se realiza por medios mecánicos.

10 8. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el estampado se realiza mediante la impresión con rejilla rotatoria de plastisoles espumables.

15 9. Un procedimiento según la reivindicación 6, donde cualquier exceso de inhibidor químico es atrapado bajo una capa de barrera antes de la aplicación del recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica con objeto de evitar que el inhibidor inhiba la unión del recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica.

20 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el recubrimiento vulcanizado por la radiación actínica contiene un polímero de base reactivo.

11. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde el recubrimiento vulcanizado por la radiación actínica contiene grupos polares como uretano, éteres, ésteres, amidas, epoxis y combinaciones de los mismos.

25 12. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-

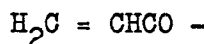


1 de el recubrimiento vulcanizado por la radiación actínica
contiene grupos uretano.

5 13. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el recubrimiento vulcanizado por la radiación actínica
contiene un fotosensibilizante ultravioleta.

14. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el recubrimiento vulcanizado por la radiación actínica
contiene monómeros entrecruzados monofuncionales y monóme-
ros entrecruzantes multifuncionales.

10 15. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de los grupos etilénicamente insaturados fotopolimerizables
son grupos acrililo de la siguiente estructura:



15 16. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica
contiene el producto de polimerización de un polieno y un
politioi.

20 17. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de la reacción de polimerización por la radiación actínica
tiene lugar en un medio no oxidante.

18. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el gas inerte se hace pasar sobre la lámina recubierta
para excluir el oxígeno y separar los monómeros volátiles
del contacto con la fuente de radiación actínica.

25 19. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-



1 de la reacción de polimerización por radiación actínica
tiene lugar al aire.

5 20. Un procedimiento según la reivindicación 18, don-
de se hace pasar aire sobre la lámina recubierta para separar
los monómeros volátiles del contacto con la fuente de radia-
ción actínica.

21. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica
tiene un espesor de 0,0005 a 0,005" (0,0127 a 0,127 mm).

10 22. Un procedimiento según la reivindicación 1, don-
de el recubrimiento vulcanizable por la radiación actínica
se aplica a un substrato a 100-180°F (38-82°C) para comuni-
carle excelentes propiedades de unión.

15 23. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
las propiedades físicas del recubrimiento vulcanizado por la
radiación actínica están comprendidas dentro de los siguientes
límites:

Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²)	2000 a 4000 (140 a 280)
Alargamiento, %	15 a 50
Módulo de Young	30.000 a 90.000

20

24. Un procedimiento según la reivindicación 1, donde
las propiedades físicas del recubrimiento vulcanizable por la
radiación actínica son:

25 Resistencia a la tracción, psi (kg/cm ²)	2900 (203)
--	------------

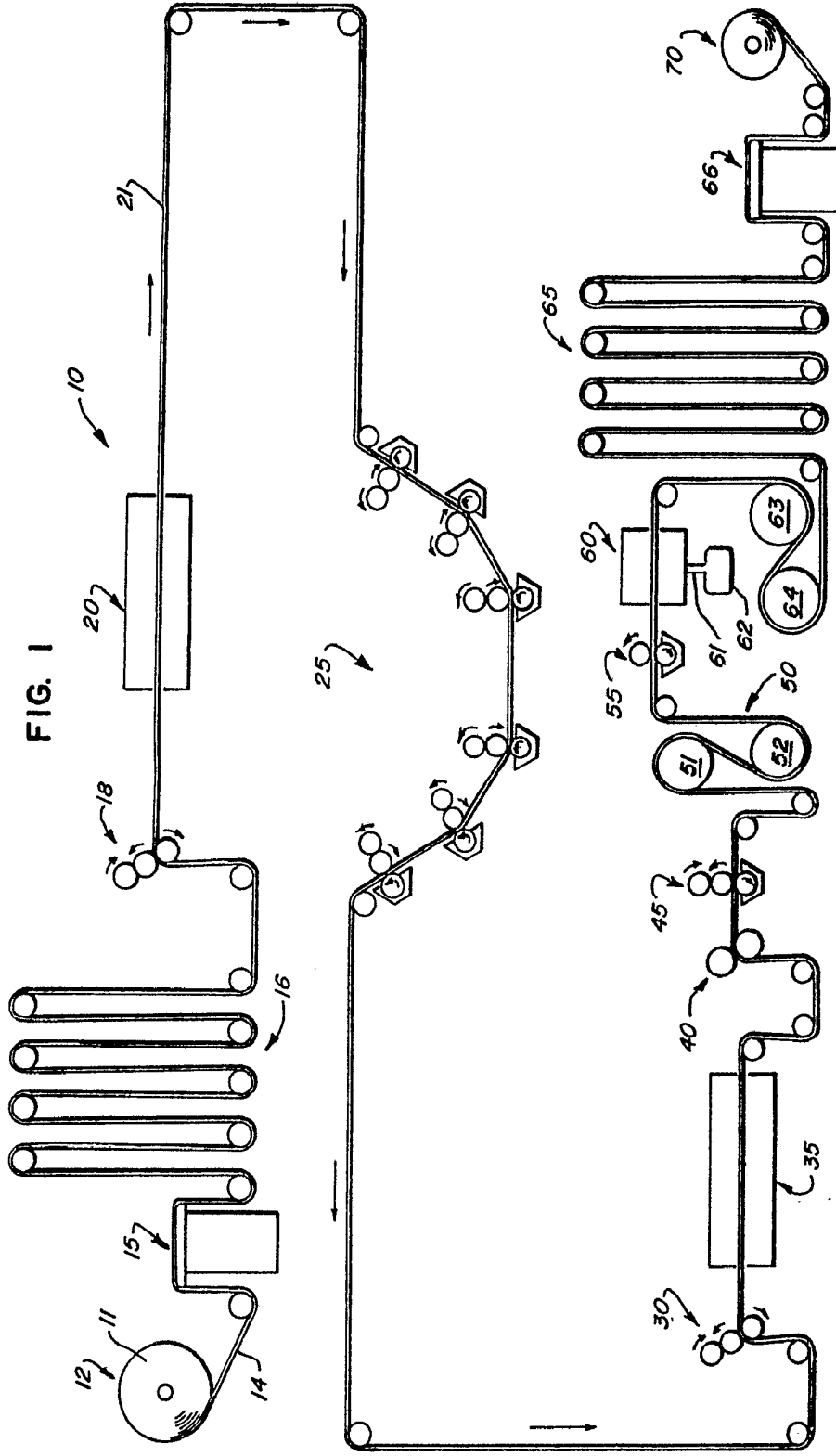
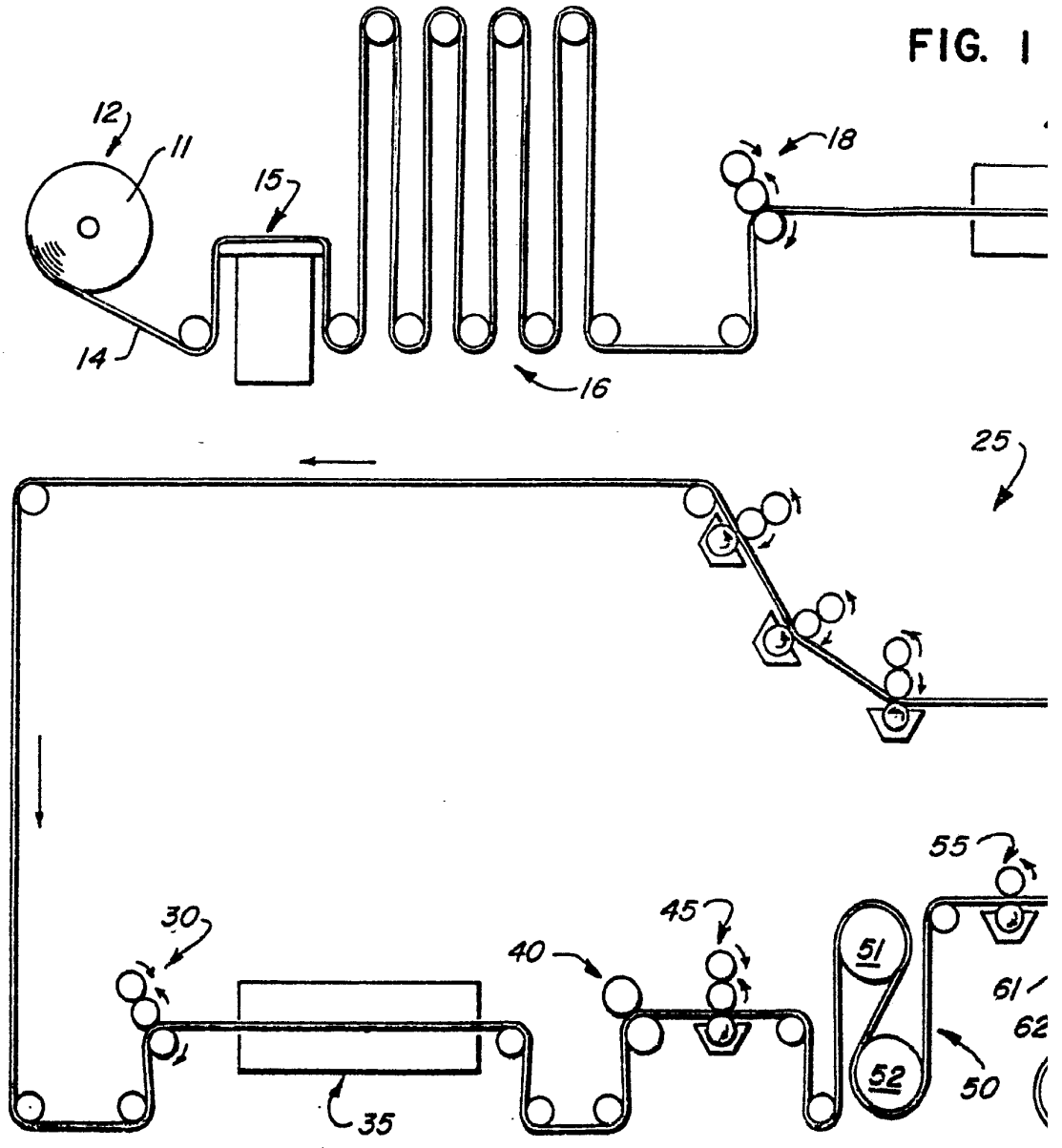


FIG. 1

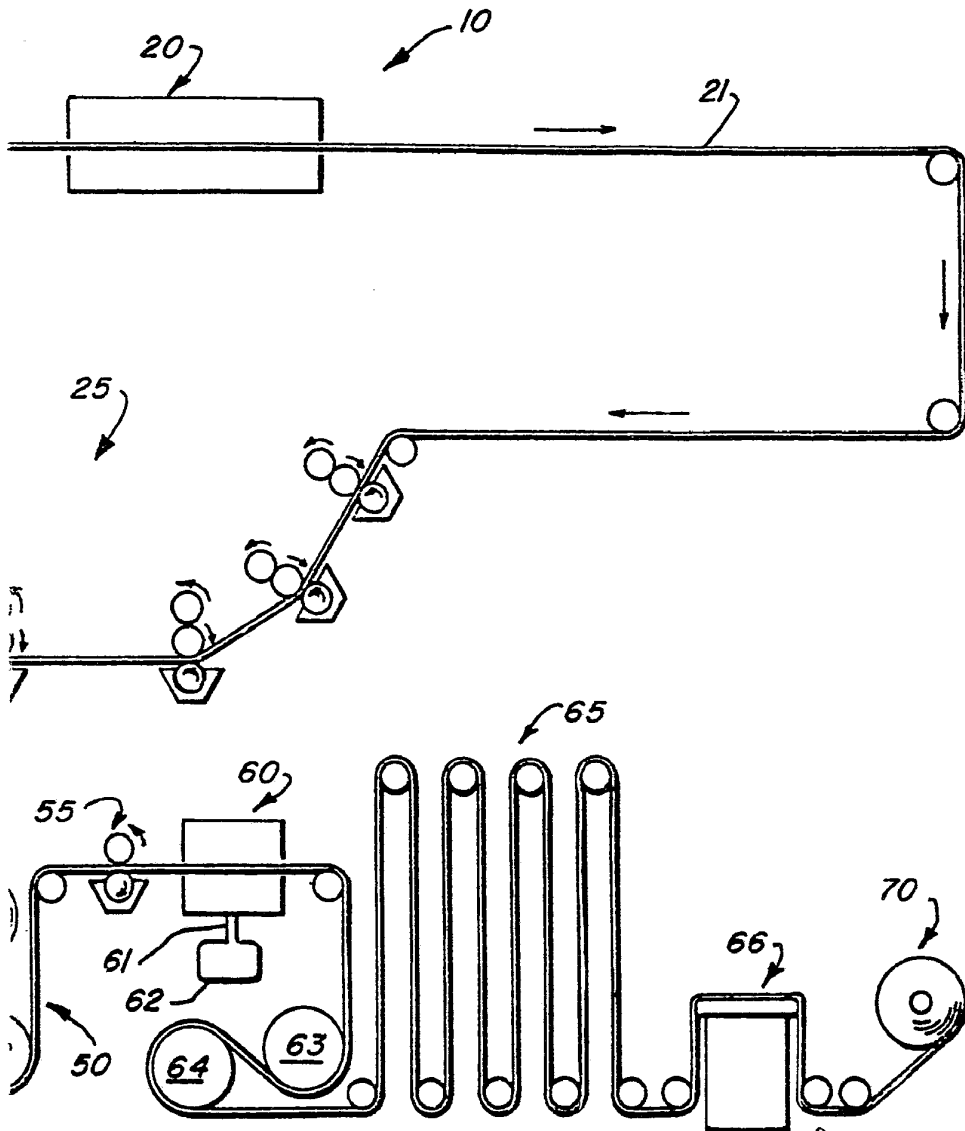
ESCALA VARIABLE
 Madrid 8 de febrero de 1978
 BERNARDO UNGRÍA
 P. D.

FIG. 1



Handwritten signature or mark.

FIG. 1



ESCALA VARIABLE
Madrid 8 de febrero de 1978
BERNARDO UNGRIA
p.p.

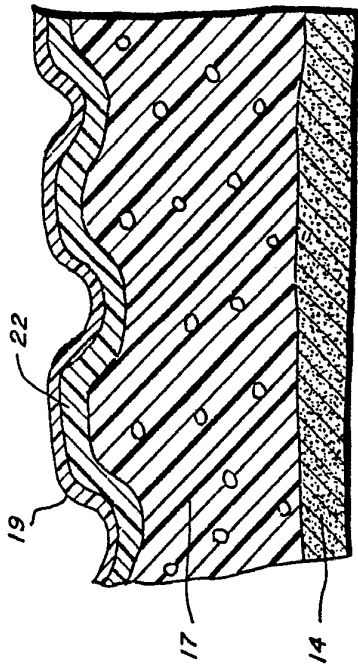


FIG. 2

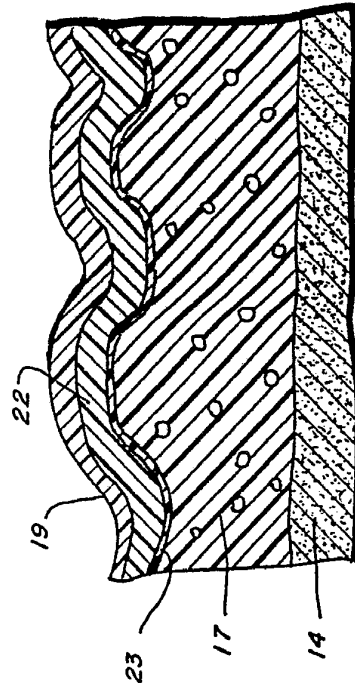
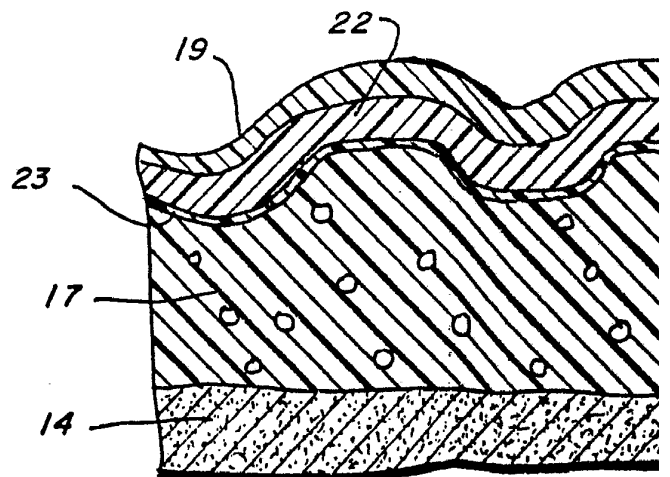
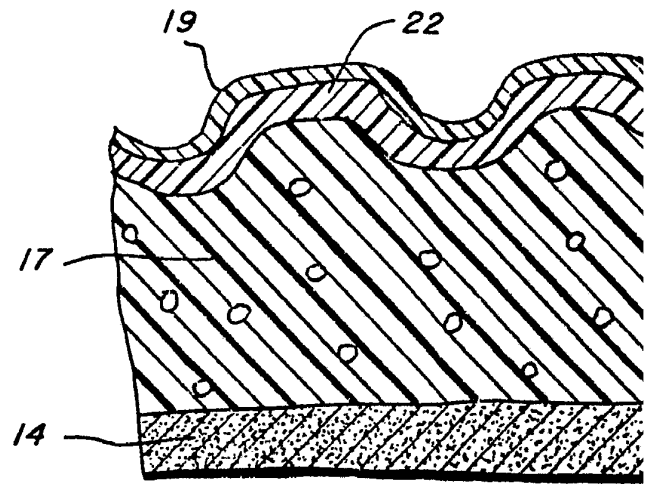


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
 8 de febrero de 1978
 Madrid
 HERNANDEZ UNGRIA



20 ✓



6 1

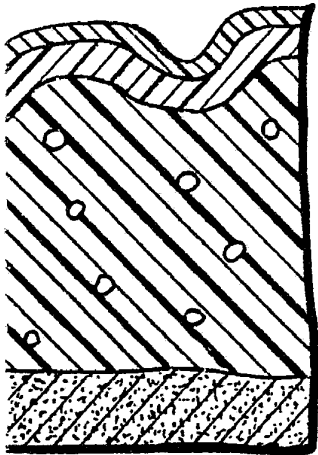


FIG. 2

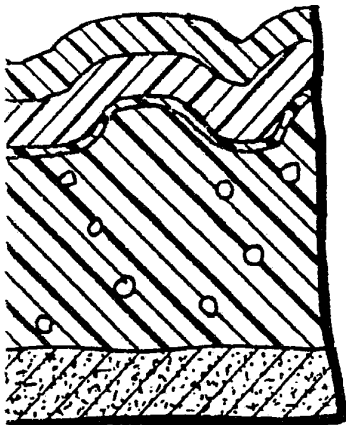


FIG. 3

ESCALA VARIABLE
Madrid 8 de febrero de 1978
BERNARDO UNGRIA
E. U.