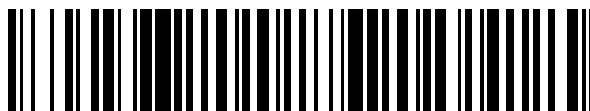


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 102**

51 Int. Cl.:

C09D 11/00

(2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2012** **E 12153872 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.11.2014** **EP 2623567**

54 Título: **Impresión por inyección de tinta de colores de madera**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.12.2014

73 Titular/es:

AGFA GRAPHICS N.V. (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel , BE

72 Inventor/es:

JUNG, JURGEN;
TORFS, RITA;
GRAINDOURZE, MARC BERNARD y
GEELLEN, RENE

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 525 102 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Impresión por inyección de tinta de colores de madera.

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a procesos de impresión por inyección de tinta industriales utilizados para reproducir colores y patrones de madera sobre varios sustratos y objetos.

10 Antecedentes de la invención

En la impresión por inyección de tinta, gotas minúsculas de líquida de tinta se proyectan directamente sobre una superficie receptora de tinta sin que haya contacto físico entre el dispositivo de impresión y el receptor de tinta. El dispositivo de impresión almacena los datos de impresión electrónicamente y controla un mecanismo para eyectar las gotas a modo de imagen. La impresión se consigue moviendo un cabezal de impresión de un extremo a otro del receptor de tinta o viceversa o ambos.

Se ha observado que cada vez hay un interés mayor en el uso de la impresión por inyección de tinta para la fabricación de paneles para revestimientos de suelos, cocinas, muebles y paredes debido a su flexibilidad, ya que permite realizar tiradas cortas y fabricar productos personalizados. Sin embargo, también se ha visto que no es sencillo obtener una reproducción fiel de colores de madera, tales como de roble y de cerezo.

Además, los fabricantes que combinan varias piezas de materiales diferentes o materiales de distintas procedencias para obtener un producto también se enfrentan al problema del metamerismo. Este fenómeno tiene lugar cuando dos materiales tienen el mismo color bajo ciertas condiciones de iluminación pero no bajo otras condiciones de iluminación. Un cliente espera que todas las partes de p. ej. un armario de cocina que son del mismo color tengan el mismo color cuando se vean a la luz del día, bajo la iluminación de lámparas halógenas o bajo la iluminación de lámparas de neón.

En el espacio de color CIELAB, un color se define por medio de tres términos L^* , a^* y b^* . L^* define la luminosidad de un color, y oscila entre 0 (negro) y 100 (blanco). Juntos, los términos a^* y b^* definen el matiz. El término a^* está comprendido entre un número negativo (verde) y un número positivo (rojo). El término b^* oscila entre un número negativo (azul) y un número positivo (amarillo). Términos adicionales tales como el ángulo de matiz H^* y la saturación C^* se utilizan para describir un cierto color con más detalle, donde:

$$H^* = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad \text{Ecuación 1}$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{Ecuación 2}$$

En el espacio de color CIELAB, ΔE^* define la "distancia entre colores", es decir, la diferencia entre dos colores, tales como el color de la imagen impresa original y el color de la misma imagen tras haber sido decolorada por la luz. Cuanto mayor sea el número ΔE^* , mayor será la diferencia entre los dos colores:

$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2} \quad \text{Ecuación 3}$$

El Modelo de Diferencia de Color CIE 1994 aportó un cálculo mejorado de la diferencia de color gracias a la inclusión de algunos factores de ponderación. La diferencia de color medida bajo el nuevo modelo viene indicada por ΔE_{94} .

$$\Delta E_{94}^* = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{1 + K_1 C_1^*}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{1 + K_2 C_1^*}\right)^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

en la que:

$$\begin{aligned} \Delta L^* &= L_1^* - L_2^*, \quad C_1^* = \sqrt{a_1^{*2} + b_1^{*2}}, \quad C_2^* = \sqrt{a_2^{*2} + b_2^{*2}}, \\ \Delta C^* &= C_1^* - C_2^*, \quad \Delta a^* = a_1^* - a_2^*, \quad \Delta b^* = b_1^* - b_2^* \\ \Delta H^* &= \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C^{*2}} \end{aligned}$$

y en la que los factores de ponderación dependen de la aplicación. Para aplicaciones en artes gráficas: $K_L=1$, $K_1=0,045$ y $K_2=0,014$.

Para resolver los problemas de la reproducción fiel y del metamerismo de los colores de madera no basta con usar

un conjunto de tintas "estándar" de tintas CMYK. El enfoque que se emplea normalmente es aumentar la gama de color ampliando el conjunto de tintas con otras tintas de color, tales como una tinta roja, una tinta naranja y una tinta violeta. Por ejemplo, el documento EP 2173826 A (HP) divulga un conjunto de tintas que incluye una tinta roja y una tinta magenta y que muestra un volumen de gama de color mejorado y un metamerismo reducido. También puede obtenerse una mejora mediante la incorporación de las denominadas tintas claras y oscuras. El documento US 2009033729 (HP) divulga un conjunto de tintas que incluye una tinta magenta clara y una tinta magenta oscura para mejorar la gama de color y reducir el metamerismo.

El documento US 2003106461 (SEIKO EPSON) divulga la combinación de una tinta amarilla, una tinta magenta y una tinta cian con una composición de tinta de inyección adicional, que incluye una mezcla de un pigmento amarillo, un pigmento magenta y un pigmento cian, con el fin reducir el metamerismo.

El documento EP 1239011 A (SEIKO EPSON) divulga un conjunto de tintas para reducir el metamerismo que incluye una tinta amarilla que contiene C.I. Pigment Yellow 110, una tinta magenta que contiene C.I. Pigment Red 122 y/o C.I. Pigment Red 202, y una tinta cian que contiene C.I. Pigment Blue 15:3 y/o C.I. Pigment Blue 15:4.

No obstante, la adición de tintas adicionales a un conjunto de tintas no sólo representa un perjuicio económico para el cliente, el cual, por ejemplo, tiene que prever un espacio de almacenamiento más grande para las distintas tintas, sino que también hace que la impresora de inyección de tinta y el software de tratamiento de imágenes sean más complejos.

Resulta deseable contar con un proceso de impresión por inyección de tinta que no requiera una impresora de inyección de tinta y un software de tratamiento de imágenes complicados para utilizar un conjunto ampliado de tintas de inyección con el fin de obtener una reproducción fiel de colores de madera con el mínimo metamerismo.

Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante una tinta de inyección tal y como se define en la reivindicación 1.

Realizaciones preferidas de la presente invención también se han realizado mediante un método de impresión por inyección de tinta tal y como se define a continuación.

Sorprendentemente, se descubrió que un conjunto de tintas de inyección que constaba únicamente de una tinta de inyección negra, una tinta de inyección cian y dos tintas de inyección específicas, es decir, una tinta amarilla cálido (A) y una tinta roja (B) con una saturación C* limitada, era capaz de reducir considerablemente el metamerismo al tiempo que conseguía que la gama de color se mantuviera lo suficientemente amplia como para poder obtener una reproducción fiel de todos los colores de madera utilizados en aplicaciones decorativas.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Descripción detallada

Definiciones

El término "tinta (de inyección) curable por radiación" significa que la tinta es curable por radiación UV o por haz de electrones.

El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, metilo y etilo, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc.-butilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo

C₁ a C₆ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo arilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo.

5 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

10 El término "sustituido", en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo tiol. Un grupo alquilo no sustituido contiene sólo átomos de carbono y átomos de hidrógeno.

15 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

20 Conjuntos de tintas de inyección

El conjunto de tintas de inyección según la presente invención consta de una tinta de inyección negra, una tinta de inyección cian y dos tintas de inyección (A) y (B), opcionalmente complementadas por una tinta blanca y/o una tinta incolora, en el que

25 la tinta de inyección (A) tiene un ángulo de matiz H* de entre 70 y 85 y una saturación C* de entre 30 y 80, la tinta de inyección (B) tiene un ángulo de matiz H* de entre 20 y 40 y una saturación C* de entre 30 y 80, y las coordenadas CIE L* a* b* se determinaron sobre papel blanco recubierto con polietileno para un observador 2° bajo una fuente de luz D50.

30 En una realización preferida del conjunto de tintas de inyección, al menos una de las dos tintas de inyección (A) y (B) contiene una mezcla de al menos dos pigmentos.

35 En una realización más preferida del conjunto de tintas de inyección, las dos tintas de inyección (A) y (B) contienen una mezcla de al menos dos pigmentos. De hecho, se observó que si en ambas tintas de inyección (A) y (B) se empleaba un pigmento naranja, más preferiblemente el mismo pigmento naranja, lo más preferiblemente el mismo pigmento C.I. Pigment Orange 71, se obtenían resultados extraordinarios para la reproducción fiel de colores de madera y un metamerismo mínimo.

40 Las tintas del conjunto de tintas de inyección pueden ser tintas basadas en disolventes, pero preferiblemente son tintas acuosas o basadas en agua, y lo más preferiblemente tintas curables por radiación. Dependiendo del proceso productivo de paneles decorativos que utilice el conjunto de tintas de inyección de la presente invención, las tintas basadas en disolventes tienden a tener efectos no deseados tales como la disolución o la extracción de ciertos componentes de un producto de madera tecnológica, tal como el MDF o el HDF, o la debilitación de la firmeza del mismo. Estos problemas se solventan en su mayor parte mediante el uso de tintas acuosas o basadas en agua. La ventaja de las tintas curables por radiación es que, a diferencia de las tintas acuosas o basadas en agua, no requieren para la obtención de una alta calidad de imagen ser impresas sobre papel para producir un denominado papel decorativo. Por lo general, el papel decorativo se impregna luego con una resina, p. ej. una resina derivada de la melamina, e integra en un panel decorativo. Las tintas curables por radiación incluyen compuestos polimerizables y ninguna o sólo pequeñas cantidades de agua y/o disolventes orgánicos, lo que permite imprimir las sobre superficies sustancialmente no absorbentes. El proceso de radiación para curar los compuestos polimerizables es normalmente mucho más rápido y requiere menos energía que el proceso evaporativo de las tintas basadas en agua y/o disolventes orgánicos. Otra ventaja que presenta el uso de tintas curables por radiación es que pueden diseñarse de manera que la capa de tinta curada se vuelva compatible con una capa de soporte para soportar la capa decorativa y/o una capa superior abrasiva para proteger la capa decorativa.

55 En una realización preferida del conjunto de tintas según la presente invención, las tintas son tintas curables por radiación, más preferiblemente, las tintas son tintas curables por radiación UV.

60 El conjunto de tintas de inyección según la presente invención puede incluir una o más tintas blancas y/o tintas incoloras, más preferiblemente una tinta de inyección blanca y/o una tinta de inyección incolora.

65 Puede utilizarse una tinta blanca para proporcionar un fondo blanco para las tintas de inyección de color del conjunto de tintas. Un fondo blanco presenta la ventaja de ocultar defectos e irregularidades o el color de la superficie receptora de tinta sin que se deteriore la gama de color de las tintas de inyección. Por ejemplo, a un receptor de tinta negra puede aplicársele un color blanco para obtener una mejor reproducción de los colores de madera.

A las tintas de color eyectadas por chorro puede aplicárseles una tinta incolora para darle al color de madera un aspecto brillante parecido, por ejemplo, al de una madera real cubierta por un barniz brillante. Alternativamente, la tinta incolora también puede utilizarse para producir un aspecto mate similar, por ejemplo, al de la madera blanqueada.

Otra situación en la que puede aplicarse una tinta incolora es aquella en la que resulta deseable tener una resistencia al desgaste mejorada. A menudo, una tinta incolora de este tipo, que incluye p. ej. una resina derivada de la melamina, presenta una viscosidad demasiado elevada para la impresión por inyección de tinta, pero entonces puede aplicarse por medio de otras técnicas tales como la flexografía o la serigrafía.

La cantidad de pigmentos en la tinta de inyección negra, la tinta de inyección cian y las dos tintas de inyección (A) y (B) se encuentra, preferiblemente, en el rango del 0,05% en peso al 20% en peso, más preferiblemente en el rango del 0,1% en peso al 10% en peso y lo más preferiblemente en el rango del 0,2% en peso al 6% en peso, en todos los casos con respecto al peso total de la tinta de inyección. En una realización preferida, la concentración de pigmentos en las tintas (A) y (B) es en ambos casos inferior al 1,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, la viscosidad de las tintas de inyección es inferior a 20 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹, más preferiblemente de entre 2 y 15 mPa.s a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹. La viscosidad de una tinta de inyección, medida a una temperatura de 45°C con el "Robotic Viscometer Type VISCOBOT" de CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS, corresponde a la viscosidad medida a una temperatura de 45°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.

Preferiblemente, la tensión superficial de las tintas de inyección se encuentra en el rango de alrededor de 16 mN/m a alrededor de 70 mN/m a una temperatura de 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 18 mN/m a alrededor de 40 mN/m a una temperatura de 25°C.

Las tintas pueden contener además al menos un agente tensioactivo para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

Además, las tintas curables por radiación también pueden contener al menos un inhibidor de polimerización para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.

Tintas de inyección (A)

Preferiblemente, la tinta de inyección (A) tiene un ángulo de matiz H* de entre 70 y 85 y una saturación C* de entre 30 y 80, más preferiblemente un ángulo de matiz H* de entre 75 y 83 y una saturación C* de entre 35 y 55,

En una realización preferida, la tinta de inyección (A) incluye una mezcla de un pigmento amarillo y un pigmento naranja, más preferiblemente una mezcla de un pigmento amarillo y C.I. Pigment Orange 71, lo más preferiblemente una mezcla de C.I. Pigment Yellow 139 y C.I. Pigment Orange 71.

Preferiblemente, la concentración total de pigmentos en la tinta de inyección (A) es inferior al 3% en peso, más preferiblemente inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, la tinta de inyección (A) es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

Tintas de inyección (B)

Preferiblemente, la tinta de inyección (B) tiene un ángulo de matiz H* de entre 20 y 40 y una saturación C* de entre 30 y 80, preferiblemente un ángulo de matiz H* de entre 20 y 40 y una saturación C* de entre 30 y 70, y lo más preferiblemente un ángulo de matiz H* de entre 25 y 35 y una saturación C* de entre 35 y 60.

En una realización preferida, la tinta de inyección (B) incluye una mezcla de al menos un pigmento rojo y un pigmento naranja.

En una realización preferida, la tinta de inyección (B) incluye una mezcla de C.I. Pigment Orange 71 y un pigmento seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 202 y C.I. Pigment Red 57:1.

En una realización más preferida, la tinta de inyección (B) incluye una mezcla de C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 122 y C.I. Pigment Orange 71. En una realización aún más preferida, la tinta de inyección (B) incluye además C.I. Pigment Violet 23 y/o C.I. Pigment Blue 61.

Preferiblemente, la concentración total de pigmentos en la tinta de inyección (B) es inferior al 3% en peso, más

preferiblemente inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, la tinta de inyección (B) es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

Tintas de inyección cian

Preferiblemente, la tinta de inyección cian es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

Este pigmento para la tinta de inyección cian puede seleccionarse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

Son pigmentos particulares preferidos C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y los pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteado).

En la realización lo más preferida, el pigmento para la tinta de inyección cian se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Blue 15:3 y C.I. Pigment Blue 15:4. Estos pigmentos combinan excelentes propiedades cromáticas con una excelente resistencia a la decoloración debido a la exposición a la luz.

Preferiblemente, la tinta de inyección cian es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

Tintas de inyección negras

Preferiblemente, la tinta de inyección negra es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

Se prefiere el negro de carbón como pigmento para la tinta de inyección negra. Entre los materiales de pigmento negro adecuados se incluyen negros de carbón tales como Pigmento Negro 7 (por ejemplo Carbon Black MA8™ de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal™ 400R, Mogul™ L, Elftex™320 de CABOT Co., o Carbon Black FW18, Special Black 250, Special Black 350, Special Black 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90, Printex™ 150T de DEGUSSA. En el documento US 5389133 (XEROX) se describen ejemplos adicionales de pigmentos adecuados.

También es posible preparar mezclas de pigmentos en la tinta de inyección negra. Para determinadas aplicaciones se prefiere una tinta de inyección negra neutra que puede obtenerse, por ejemplo, mezclando un pigmento negro, un pigmento cian y opcionalmente también un pigmento magenta, en la tinta de inyección tal y como se describe en el documento EP 1593718 A (AGFA).

Tintas de inyección blancas

Preferiblemente, la tinta de inyección blanca es una tinta de inyección curable por radiación, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación ultravioleta.

La tinta de inyección blanca puede contener un pigmento blanco orgánico o inorgánico. El pigmento blanco puede componerse de una partícula hueca, pero preferiblemente el pigmento blanco comprende al menos una de partículas huecas inorgánicas o partículas huecas híbridas inorgánicas-orgánicas tal y como se describe en, por ejemplo, el documento EP 1818373 A (FUJIFILM).

Lo más preferiblemente, la tinta de inyección blanca incluye un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. En la Tabla 1 se listan pigmentos adecuados. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio.

Tabla 1

Número de C.I.	Nombre químico	CAS RN
Pigmento blanco 1	Carbonato de hidróxido de plomo	1319-46-6
Pigmento blanco 3	Sulfato de plomo	7446-14-2
Pigmento blanco 4	Óxido de cinc	1314-13-2
Pigmento blanco 5	Litopón	1345-05-7
Pigmento blanco 6	Dióxido de titanio	13463-67-7

Número de C.I.	Nombre químico	CAS RN
Pigmento blanco 7	Sulfuro de cinc	1314-98-3
Pigmento blanco 10	Carbonato de bario	513-77-9
Pigmento blanco 11	Trióxido de antimonio	1309-64-4
Pigmento blanco 12	Óxido de circonio	1314-23-4
Pigmento blanco 14	Oxícloruro de bismuto	7787-59-9
Pigmento blanco 17	Subnitrato de bismuto	1304-85-4
Pigmento blanco 18	Carbonato cálcico	471-34-1
Pigmento blanco 19	Caolín	1332-58-7
Pigmento blanco 21	Sulfato de bario	7727-43-7
Pigmento blanco 24	Hidróxido de aluminio	21645-51-2
Pigmento blanco 25	Sulfato cálcico	7778-18-9
Pigmento blanco 27	Dióxido de silicio	7631-86-9
Pigmento blanco 28	Metasilicato cálcico	10101-39-0
Pigmento blanco 32	Cemento de fosfato de cinc	7779-90-0

El óxido de titanio se da en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto y muestra una capacidad de recubrimiento alta. Cualquiera de estos se puede usar en esta invención como el pigmento blanco. El uso del tipo anatasa que tiene una densidad baja y un tamaño de partícula pequeño pueden conseguir una estabilidad de dispersión, estabilidad de almacenamiento de la tinta y eyectabilidad superiores. El tipo rutilo puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad de almacenamiento y rendimiento de eyección de la tinta mejorados. Como el pigmento blanco también pueden usarse las dos formas cristalinas diferentes en combinación.

Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gaseosa y se usa preferiblemente un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Pueden usarse óxido de titanio sin tratar, tratado con alúmina o tratado con alúmina-sílice.

Los pigmentos de dióxido de titanio preferidos incluyen uno o más recubrimientos superficiales de óxido metálico (tales como la sílice, la alúmina, la alúmina-sílice, el ácido bórico y la circonia), que preferiblemente están presentes en una cantidad de entre 0,1% en peso y 10% en peso, y preferiblemente de entre 0,5% en peso y 3% en peso, basada en el peso total del pigmento de dióxido de titanio. Estos recubrimientos pueden aportar propiedades mejoradas, incluyendo una reducción de la fotoreactividad del dióxido de titanio. Algunos ejemplos comerciales de tales dióxidos de titanio recubiertos son TiPure™ R700 y R900 (recubiertos con alúmina, y disponibles a través de E.I. DuPont de Nemours, Wilmington, Delaware, EE.UU.), RDIS (recubierto con alúmina, y disponible a través de Kemira Industrial Chemicals, Helsinki, Finlandia), TiPure™ R796 (tratado con alúmina y fosfato, de DuPont), TiPure™ R706 (tratado con sílice y alúmina, y disponible a través de DuPont, Wilmington, Delaware, EE.UU.) y Tioxide™ TR52, un dióxido de titanio modificado superficialmente, de Huntsman Chemical Group. En una realización preferida, el pigmento de dióxido de titanio es un pigmento de dióxido de titanio tratado con sílice y alúmina.

Las partículas de pigmento en una tinta de inyección blanca deben tener un tamaño y una distribución de tamaño de las partículas lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. Cuando el tamaño medio del pigmento blanco es superior a 500 nm, la aptitud de eyección de la tinta blanca tiende a degradarse. Por otro lado, no es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 100 nm, o incluso 50 nm. El diámetro de partícula promedio en número del óxido de titanio es preferiblemente de entre 150 y 500 nm, más preferiblemente de entre 200 y 400 nm, y lo más preferiblemente de entre 230 y 350 nm.

La determinación del diámetro de partícula promedio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Un analizador de tamaño de partícula adecuado es el analizador Malvern™ nano-S, disponible en Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta que contiene 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta que se obtiene una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

La cantidad del pigmento blanco en la tinta (de inyección) blanca es preferiblemente de al menos un 5% en peso, más preferiblemente un 10% en peso y lo más preferiblemente un 15% en peso de pigmento blanco con respecto al peso total de la tinta de inyección blanca.

La tinta blanca contiene preferiblemente uno o más compuestos polimerizables en una cantidad que es preferiblemente superior al 60% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Tintas incoloras

El conjunto de tintas de inyección de acuerdo con la presente invención puede incluir una tinta incolora, preferiblemente una tinta incolora curable por radiación, más preferiblemente una tinta incolora curable por radiación ultravioleta.

Lo más preferiblemente, la tinta incolora es una tinta de inyección, aunque en ocasiones esto no es posible. Por ejemplo, cuando se desea obtener una resistencia al desgaste mejorada, entonces a menudo se emplean polímeros que tienen una viscosidad demasiado elevada para la impresión por inyección de tinta. Entonces preferiblemente se emplean otras técnicas, tales como la flexografía o la serigrafía.

Normalmente, en la tinta incolora no se incorpora ningún pigmento, pero puede incluirse un pigmento con algunas finalidades, tales como obtener el aspecto mate deseado, o para influir en la fricción o la adhesión. No obstante, cuando haya un pigmento presente, la capa de la tinta incolora debería ser sustancialmente transparente, de modo que el patrón de colores de las tintas de inyección de color que hay debajo siga siendo visible.

Medios de dispersión

El medio de dispersión usado en la tinta (de inyección) es un líquido. El medio de dispersión puede componerse de agua y/o uno o más disolventes orgánicos. Preferiblemente, el medio de dispersión es agua.

Si la tinta (de inyección) es una tinta (de inyección) curable por radiación, el agua y/o el/los disolvente(s) orgánico(s) se sustituyen por uno o más compuestos polimerizables para obtener un medio de dispersión líquido. Algunas veces, puede ser ventajoso añadir una pequeña cantidad de un disolvente orgánico para mejorar la disolución del dispersante. En este caso, la cantidad de disolvente añadida puede encontrarse en cualquier rango que no ocasione problemas de resistencia al disolvente y a compuestos orgánicos volátiles (COV), y es, preferiblemente, de entre el 0,1 y el 10,0% en peso, particularmente preferiblemente de entre el 0,1 y el 5,0% en peso, con respecto al peso total de la tinta curable.

Preferiblemente, la tinta (de inyección) curable por radiación no contiene agua. Sin embargo, algunas veces puede presentarse una pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que las tintas y líquidos no acuosos sean inestables, por lo que el contenido de agua es preferiblemente inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta curable por radiación y, lo más preferiblemente, no hay contenido de agua alguno.

Entre los disolventes orgánicos adecuados se incluyen alcoholes, hidrocarburos aromáticos, cetonas, ésteres, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos superiores, carbitoles, celosolves o ésteres de ácidos grasos mayores. Los alcoholes adecuados incluyen metanol, etanol, propanol y 1-butanol, 1-pentanol, 2-butanol y t-butanol. Los hidrocarburos aromáticos adecuados incluyen tolueno y xileno. Las cetonas adecuadas incluyen metil etil cetona, metil isobutil cetona, 2,4-pentanodiona y hexafluoroacetona. También pueden utilizarse glicoles, glicoléteres, N-metilpirrolidona, N,N-dimetilacetamida y N,N-dimetilformamida.

En una realización preferida, el disolvente orgánico incluye al menos un dialquil éter de polialquilenglicol que tiene preferiblemente un peso molecular de al menos 250. En una realización preferida, el dialquil éter de polialquilenglicol es un dialquil éter de polietilenglicol.

En una realización preferida, el medio de dispersión incluye un derivado de polialquilenglicol seleccionado del grupo que consta de acetatos de monoalquil éter de polialquilenglicol y monoalquil éteres de polialquilenglicol. En otra realización más preferida, el monoalquil éter de polialquilenglicol se selecciona del grupo que consta de monobutil éter de trietilenglicol y monometil éter de tripropilenglicol.

Compuestos polimerizables

Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica, incluyendo cualquier monómero, oligómero y/o prepolímero, siempre y cuando permita obtener una viscosidad adecuada para la impresión por inyección de tinta. También puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o

prepolímeros que pueden poseer diferentes grados de funcionalidad. Puede emplearse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

Puede usarse cualquier método de polimerización por radicales convencional, sistema de fotocurado que usa generadores de fotoácidos o fotobases o copolimerización alternante de foto-inducción. En general, se prefiere la polimerización por radicales y la polimerización catiónica y también pueden emplearse la copolimerización alternante de foto-inducción que no necesita el uso un iniciador. Además, también es eficaz un sistema híbrido de combinaciones de estos sistemas.

La polimerización catiónica es superior en eficacia debido a la ausencia de inhibición de la polimerización por oxígeno, sin embargo es bastante caro y lento, especialmente en condiciones de humedad relativa alta. Si se usa la polimerización catiónica, se prefiere usar un compuesto epoxi junto con un compuesto de oxetano para aumentar la velocidad de polimerización. La polimerización por radicales es el proceso de polimerización preferido y, preferiblemente, se usan uno o más acrilatos como monómeros y oligómeros.

Son monómeros particularmente preferidos aquellos listados en los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS).

Ejemplos adecuados de compuestos catiónicamente curables se encuentran en *Advances in Polymer Science*, 62, páginas 1 a 47 (1984), por J. V. Crivello.

El compuesto catiónicamente curable puede contener al menos una olefina, tioéter, acetal, tioxano, tietano, aziridina, N-, O-, S- o P-heterociclo, aldehído, lactama o grupo éster cíclico.

Entre los ejemplos de compuestos polimerizables catiónicos se incluyen monómeros y/o oligómeros, epóxidos, éteres vinílicos, estirenos, oxetanos, oxazolininas, vinilnaftalenos, compuestos heterocíclicos de N-vinilo, compuestos de tetrahidrofurfurilo.

Una clase preferida de monómeros y oligómeros que pueden usarse en las composiciones curables por radiación y catiónicamente son acrilatos de éter vinílico tales como aquellos descritos en el documento US 6310115 (AGFA). Los compuestos particularmente preferidos son 2-(2-viniloxietoxi)etil (met)acrilato, más preferiblemente el compuesto es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo.

Dispersantes poliméricos

Preferiblemente, los pigmentos se dispersan mediante un dispersante polimérico.

Los dispersantes poliméricos adecuados son copolímeros de dos monómeros, pero pueden contener tres, cuatro, cinco o incluso más monómeros. Las propiedades de los dispersantes poliméricos dependen tanto de la naturaleza de los monómeros como de su distribución en el polímero. Preferiblemente, los dispersantes copoliméricos presentan las siguientes composiciones de polímero:

- monómeros polimerizados aleatoriamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

En la sección "Dispersantes", más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento EP 1911814 A (AGFA GRAPHICS) se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número M_n de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en peso M_w inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

5 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,
- 10 • dispersantes EDAPLAN™, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYL™, de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONER™, de DEUCHEM, y
- 15 • dispersantes JONCRYL™, de JOHNSON POLYMER.

Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solisperse™, de NOVEON, los dispersantes Efsa™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son Solisperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON. El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Iniciadores

25 Preferiblemente, la tinta (de inyección) curable por radiación también contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero. El fotoiniciador adecuado para su uso en la tinta de inyección curable por radiación puede ser un iniciador Norrish de tipo I, un iniciador Norrish de tipo II o un generador de fotoácido.

30 En una realización preferida, el fotoiniciador es preferiblemente un iniciador de radicales libres. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina co-iniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

40 En CRIVELLO, J.V., et al. VOLUME III: *Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization*, 2ª edición, editado por BRADLEY, G., Londres, Reino Unido: John Wiley and Sons Ltd, 1998. págs. 287-294, se describen fotoiniciadores adecuados.

45 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzoi)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diiodo-3-butoxi-6-fluorona.

50 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX, disponibles a través de CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Lucirin™ TPO, disponible a través de BASF AG, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles a través de LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles a través de SPECTRA GROUP Ltd..

60 Por razones de seguridad, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la tinta que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables.

65 El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores

multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900 Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, α,α -dialcoxiacetofenonas, α -hidroxialquilfenonas, α -aminoalquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, α -halocetonas, α -halosulfonas y fenilglioalatos.

Un fotoiniciador de difusión con impedimento adecuado puede contener uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado del grupo que consta de benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

Otros fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son descritos en EP 2065362 A (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en los documentos EP 2065362 A (AGFA) y EP 2161264 A (AGFA). Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta curable, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta curable, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta curable.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta curable por radiación puede contener, además, co-iniciadores. Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en tres grupos :

(1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,

(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxi-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y

(3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).

Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

Cuando se utilizan uno o más co-iniciadores en la tinta curable por radiación, estos co-iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, co-iniciadores de difusión con impedimento.

Un co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona del grupo que consta de co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

Algunos co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos son los co-iniciadores polimerizables descritos en EP 2053101 A (AGFA) en los párrafos [0088] y [0097].

Co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos poseen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA).

La cantidad preferida del co-iniciador de difusión con impedimento en la tinta curable por radiación es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta y lo más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta.

Inhibidores de polimerización

La tinta (de inyección) curable por radiación puede contener un inhibidor de polimerización. Entre los inhibidores de polimerización adecuados se incluyen antioxidantes de tipo fenol, fotoestabilizadores de amina con impedimento estérico, antioxidantes de tipo fósforo y monometil éter de hidroquinona utilizado comúnmente en monómeros de (met)acrilato. También pueden utilizarse hidroquinona, t-butilcatecol y pirogalol.

Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, Sumilizer™ GA-80, Sumilizer™ GM y Sumilizer™ GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd., Genorad™ 16, Genorad™ 18 y Genorad™ 20 de Rahn AG; Irgastab™

UV10 y Irgastab™ UV22, Tinuvin™ 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals, el rango Floorstab™ UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, el rango Additol™ S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

- 5 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta (de inyección).

Agentes tensioactivos

- 10 La tinta (de inyección) puede contener al menos un agente tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la tinta y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta.
- 15 Los tensioactivos adecuados incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecylbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).
- 20

- 25 Para tintas (de inyección) no acuosas se seleccionan los tensioactivos preferidos entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéter, hidroxí funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

- 30 En una tinta (de inyección) curable por radiación, puede utilizarse como tensioactivo un compuesto fluorado o un compuesto de silicona como los descritos anteriormente, preferiblemente un tensioactivo reticulable. Entre los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos se incluyen acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificado con poliéter, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Los monómeros polimerizables que tengan efectos tensioactivos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior o mezclas de los mismos.

Humectantes/Penetrantes

- Las tintas de inyección basadas en agua y/o disolventes orgánicos contienen, preferiblemente, un humectante y/o penetrante.

- 40 Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea; dioles, incluidos etanodiol, propanodiol, propanotriol, butanodiol, pentanodiol, y hexanodiol; glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. Los humectantes preferidos son mono butiléter de trietilenglicol, glicerol y 1,2-hexanodiol.
- 45

- El humectante se añade a la tinta de inyección en una cantidad preferida de entre el 0,1 y el 40% en peso con respecto a la composición, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 10% en peso con respecto a la tinta y lo más preferiblemente de entre aproximadamente el 4,0 y el 6,0% en peso.

Preparación de dispersiones de pigmento y tintas

- Las dispersiones de pigmentos para tintas pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia de un dispersante polimérico.

- 55 Los aparatos de mezcla pueden incluir un amasador de presión, un amasador abierto, una mezcladora planetaria, un *dissolver* (dispersor, aparato de dispersión a alta velocidad) y una mezcladora Dalton Universal. Son aparatos de molienda y dispersión adecuados un molino de bolas, un molino de perlas, un molino coloidal, un dispersador de alta velocidad, dobles rodillos, un molino de bolas pequeñas, un acondicionador de pintura y rodillos triples. Las dispersiones también pueden prepararse utilizando energía ultrasónica.
- 60

Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas,

preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

5 En el proceso de mezclado, molienda y dispersión, cada proceso se realiza, preferiblemente, con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y, en caso de dispersiones de pigmento curables por radiación, en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

10 La dispersión de pigmento puede contener más de un pigmento. La dispersión de pigmento puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

El proceso de dispersión puede realizarse en un modo discontinuo, continuo o semicontinuo.

15 Las cantidades y proporciones preferidas de los ingredientes de la molienda del molino variarán en gran medida en función de los materiales específicos y las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la molienda de molino y los medios de molienda. La molienda de molino comprende el pigmento, el dispersante polimérico y un vehículo líquido. Para tintas de inyección, el pigmento suele estar presente en la molienda de molino en una proporción de entre el 1 y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso de los pigmentos con respecto al dispersante polimérico es de entre 20:1 y 1:2.

20 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende de la selección del pigmento, de los medios mecánicos y de las condiciones de residencia, del tamaño de partícula inicial y final deseado, etc.

25 Una vez finalizada la molienda, los medios de molienda se separan del producto particulado molido (en forma seca o de dispersión líquida) empleando técnicas de separación convencionales tales como la filtración o el tamizado a través de un tamiz de malla o similar. A menudo, el tamiz se sitúa dentro del molino, como por ejemplo en el caso de los molinos de bolas pequeñas. El concentrado de pigmento molido se separa de los medios de molienda preferiblemente por filtración.

30 En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

35 Patrones de colores y paneles decorativos

40 Las tintas de inyección de color del conjunto de tintas se emplean para imprimir un patrón de colores. La capa decorativa impresa mediante las tintas de inyección cuenta con un patrón de colores que preferiblemente es la imagen de una superficie de madera, que incluye la impresión de las vetas del patrón de madera específico. Puede imprimirse sobre papel para producir un papel decorativo. El papel presenta la ventaja de que el patrón de colores puede imprimirse sobre el papel fuera de línea antes de que el proceso de producción de los paneles decorativos tenga lugar.

45 En vez de imprimirse sobre un papel decorativo, el patrón de colores también puede imprimirse sobre otros receptores de tinta, tales como una lámina de metal o de plástico, produciéndose así una lámina decorativa de metal o una lámina decorativa de plástico. Para estos receptores de tinta, la impresión por inyección de tinta se realiza preferiblemente utilizando tintas de inyección curables por radiación. Si el patrón de colores se imprime utilizando tintas de inyección curables por radiación, entonces el dispositivo de impresión por inyección de tinta preferiblemente se integra en el proceso de producción, lo que resulta en la eliminación de tiempos de espera y desperdicios. En la manera lo más preferida del dispositivo de impresión por inyección de tinta, éste se incorpora en la línea de producción, en el denominado proceso de impresión por inyección de tinta en línea.

50 Un panel decorativo que incluye un patrón de colores impreso por inyección de tinta se escoge preferiblemente del grupo que consta de paneles para revestimientos de suelos, cocinas, muebles y paredes. Los paneles decorativos pueden incluir laminados de alta presión. Pueden comprender una capa de soporte para soportar la capa decorativa y/o una capa superior abrasiva para proteger la capa decorativa.

60 Los paneles decorativos preferidos incluyen el MDF y el HDF, ya que no contienen nudos o anillos y son por tanto más uniformes, lo que permite la impresión directa mediante tintas de inyección curables por radiación. El tablero de fibra de alta densidad (HDF, por sus siglas en inglés), también conocido como tablero duro, es un producto de madera tecnológica. Es similar al tablero de partículas y al tablero de fibra de densidad media (MDF, por sus siglas en inglés), pero es más denso, resistente y duro porque está hecho de fibras de madera reventadas que han sido comprimidas a mucha presión. La densidad del tablero duro oscila normalmente entre 800 y 1040 kg/m³. Se diferencia del tablero de partículas en que no se requieren materiales adicionales para la adherencia de las fibras de madera, si bien a menudo se añade resina. El tablero duro se produce por medio de, o bien un proceso en seco, o

bien de un proceso en húmedo. El proceso en húmedo sólo deja un lado liso, mientras que el tablero duro tratado en seco es liso por ambos lados. El lado liso se utiliza para la impresión por inyección de tinta.

La densidad del MDF está comprendida normalmente entre 600 y 850 kg/m³. MDF es un producto de madera tecnológica formado mediante la descomposición de restos de maderas nobles o de maderas de coníferas en fibras de madera, a menudo en una desfibradora, que se combinan con cera y un aglutinante de resina para formar paneles mediante la aplicación de elevadas temperaturas y presiones. Es mucho más resistente y denso que los tableros de partículas normales.

Tales paneles pueden combinarse con otros materiales. Por ejemplo, una mesa con una superficie superior de HDF puede incorporar un material ABS como borde de mesa para obtener una mayor resistencia a los impactos. Otro ejemplo sería una puerta con un patrón de colores impreso por inyección de tinta que imitase el color y el patrón de un perfil decorativo de madera real pegado a la misma. El conjunto de tintas de inyección según la presente invención no sólo permite una buena igualación de colores sino también un buen metamerismo entre los distintos materiales.

La cara decorativa de un panel puede simular el efecto visual de un panel envejecido. Para obtener un efecto así, puede que haya que pasar el panel con respecto a dos o más herramientas de envejecimiento, tales como rodillos de gofrado. Las herramientas de envejecimiento están dotadas de una superficie de trabajo que puede ponerse en contacto con los paneles en movimiento, en las que dicha superficie de trabajo está estructurada o presenta un relieve, de manera que presenta protuberancias que tienen las elevaciones negativas de marcas de envejecimiento, tales como marcas de escoplo, líneas de corte con sierra, marcas de desgaste, bordes despostillados, etc. De este modo, por ejemplo, las marcas de envejecimiento de un revestimiento para suelos envejecido se transfieren a paneles de suelo recién fabricados de manera convincente.

Aparatos de impresión por inyección de tinta

Las tintas de inyección del conjunto de tintas de acuero con la presente invención pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta.

Otro método de impresión preferido es mediante un "proceso de impresión de paso único", que pueden realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de paso único, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Aparatos de curado

Las tintas de inyección pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente radiación ultravioleta.

En la impresión por inyección de tinta, el medio de curado puede disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y la tinta curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro.

En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio de radiación conductivo flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

5 La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

10 Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando que parte de la luz emitida puede absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz intermitente. De estos, la fuente preferida es una que presente una contribución UV de una longitud de onda relativamente larga que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una
15 fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:

- 20 • UV-A : de 400 nm a 320 nm
- UV-B : de 320 nm a 290 nm
- UV-C : de 290 nm a 100 nm.

25 Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV puede resultar ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.

30 Para facilitar el curado, la impresora de inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO₂) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200
35 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Métodos de impresión por inyección de tinta

40 El método de impresión por inyección de tinta según la presente invención incluye el paso de imprimir por inyección de tinta un patrón de colores utilizando el conjunto de tintas de inyección que se ha definido anteriormente.

En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta incluye los siguientes pasos:

- 45 1) imprimir por inyección de tinta un patrón de colores sobre papel para producir un papel decorativo,
- 2) impregnar el papel decorativo con resina,
- 3) impregnar un papel protector con resina para usarlo como revestimiento resistente al desgaste, y
- 4) aplicar el papel decorativo y el papel protector sobre un núcleo derivado en su mayor parte de la madera por medio de una máquina estampadora de ciclo corto y, opcionalmente, crear al mismo tiempo un relieve en al menos el revestimiento resistente al desgaste. La resina empleada en los pasos b) y/o c) es bien conocida e incluye resinas
50 o combinaciones de resinas seleccionadas del grupo que consta de resina derivada de la melamina, resina derivada de la urea, dispersión de acrilato, dispersión de copolímero de acrilato y resinas de poliéster, pero es preferiblemente una resina derivada de la melamina. El núcleo derivado en su mayor parte de la madera utilizado en el paso d) es preferiblemente de MDF o de HDF. En una realización más preferida, el papel decorativo y el papel protector se aplican sobre un núcleo derivado en su mayor parte de la madera por medio de una máquina estampadora de ciclo corto y, al mismo tiempo, se crea un relieve en al menos el revestimiento resistente al desgaste.
- 55

En otra realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta incluye los siguientes pasos:

- 60 a) imprimir por inyección de tinta un patrón de colores, y
- b) aplicar un revestimiento resistente al desgaste transparente encima del patrón de colores impreso. El patrón de colores puede imprimirse sobre un soporte que no esté derivado de la madera, tal como una lámina polimérica, o directamente sobre un núcleo derivado de la madera, pero preferiblemente el patrón de colores se imprime directamente sobre un núcleo derivado de la madera utilizando tintas de inyección curables por radiación. Si el patrón de colores se imprime sobre un soporte que no está derivado de la madera, entonces el método de impresión por inyección de tinta incluye preferiblemente un paso c) de aplicar el patrón impreso y el revestimiento resistente al
65 desgaste sobre un núcleo. En una realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta incluye un

paso de proporcionar un relieve en al menos el revestimiento resistente al desgaste, preferiblemente por medio de una máquina estampadora de ciclo corto.

5 El panel decorativo obtenido por medio de los anteriores métodos de impresión por inyección de tinta incluye al menos:

- 1) un revestimiento resistente al desgaste transparente, preferiblemente derivado de la melamina,
- 2) un patrón de colores impreso por inyección de tinta,
- 3) un núcleo, preferiblemente un núcleo de MDF o de HDF,
- 10 y, opcionalmente, 4) un relieve en una superficie superior. En una realización preferida, el panel decorativo incluye el relieve en la superficie superior. En una realización preferida, el panel decorativo tiene una clasificación AC3, más preferiblemente una clasificación AC4, de acuerdo con la norma EN 13329.

15 En otra realización preferida, el método de impresión por inyección de tinta incluye el paso de imprimir por inyección de tinta un patrón de colores sobre un receptor de tinta sustancialmente no absorbente. En una realización más preferida, el receptor de tinta sustancialmente no absorbente es un sustrato polimérico, tal como ABS, utilizado como banda lateral para muebles.

20 Entre los métodos preferidos de impresión por inyección de tinta según la presente invención se incluyen:

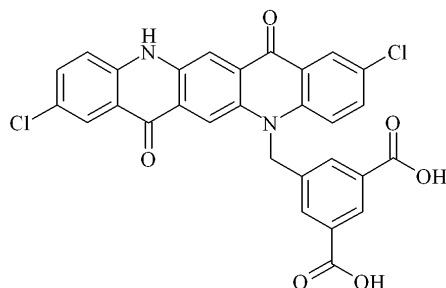
- la impresión decorativa de patrones de madera sobre sustratos no decorados para mejorar la función decorativa, p. ej. en combinación con una decoración de madera natural o en combinación con otros tipos de materiales decorativos impresos (p. ej. laminados sobre la base de papel decorativo impreso),
- la impresión de bandas laterales para muebles (en conjunción con paneles de madera o paneles de laminado),
- 25 • la impresión de patrones de madera sobre sustratos que no están hechos de madera (en conjunción con madera natural),
- la impresión de patrones de madera sobre sustratos baratos (tableros de fibra, etc.),
- la impresión de patrones de madera sobre materiales duraderos (metales, paneles de MDF/HDF), y
- 30 • la impresión de patrones de madera sobre suelos, materiales para muebles, techos, decoración para paredes, pero también sobre objetos (p. ej. interruptores de luz), con el fin de obtener un efecto decorativo de madera no perturbada.

EJEMPLOS

35 Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica).

- 40 PB15:4 es una abreviatura usada para HostapermTM Blue P-BFS, un pigmento de tipo C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.
- PY150 es una abreviatura usada para ChromophtalTM Yellow LA2, un pigmento de tipo C.I. Pigment Yellow 150 de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.
- 45 PR122 es la abreviatura usada para C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó Ink Jet MagentaTM E02VP2621 de CLARIANT.
- P071 es la abreviatura usada para C.I. Pigment Orange 71, para el cual se usó ChromophtalTM Orange DPP from BASF.
- PR254 es la abreviatura usada para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó IrgazinTM DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.
- 50 PY139 es GraphtolTM Yellow H2R VP2284, un pigmento de tipo C.I. Pigment Yellow 139 de CLARIANT.
- PMIX es CromophtalTM Jet Magenta 2BC que es un cristal mixto de C.I. Pigment Violet 19 y C.I. Pigment Red 202, disponible en CIBA-GEIGY.
- PB7 es una abreviatura usada para Special BlackTM 550, que es un negro de carbón, disponible en EVONIK DEGUSSA.
- 55 S35000 es SOLSPERSETM 35000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de NOVEON.
- S35000 SOL es una solución al 40% de S35000 en DPGDA.
- SYN es el sinergista de dispersión según la Fórmula (A):



Fórmula (A),

y se sintetizó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 del documento WO 2007/060254 (AGFA GRAPHICS) para el sinergista QAD-3.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol de SARTOMER.

TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo la marca Sartomer™ SR351 en SARTOMER.

ITX es Darocur™. ITX es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona de CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

Irgacure™ 907 es 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-propan-1-ona, un fotoiniciador disponible en CIBA SPECIALTY CHEMICALS.

EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo la marca GENOCURE™ EPD de RAHN AG.

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización y que tiene una composición según la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
2,6-di-terc-butil-4-metilfenol	10,0
Cupferron™ AL	3,6

Cupferron™ AL es nitrosufenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

Byk™-333 es un agente tensioactivo, disponible en BYK CHEMIE GMBH.

PGA es un sustrato de papel blanco (140 g/m²) recubierto en ambos lados con polietileno (20 g/m²), disponible en Mondi Belcoat NV Coating Division utilizando el código de pedido 6001764.

ABS es un sustrato de ABS provisto de un recubrimiento blanco que es disponible en CLEAF SPA (Italia) y que tiene las siguientes coordenadas CIE L* a* b* :

CIE L* a* b*	Valor
L*	69,8
a*	8,1
b*	11,0

Métodos de medición

Índice de metamerismo

Para el metamerismo, se consideran dos materiales. Por ejemplo, en el caso de la impresión decorativa de colores de madera, el primer material (de referencia) sería un trozo de madera natural de algún tipo o una puerta de armario de cocina producido mediante técnicas de rotogravado. El segundo material sería la mejor reproducción posible de ese primer material por medio de la impresión por inyección de tinta.

El espectro de reflectancia de ambos materiales se calcula para un conjunto de fuentes de luz seleccionado de entre una lista de 19 fuentes de luz:

- Fuente de luz equienergética: iluminante CIE E
- Luz del día: D50, D55, D65
- Iluminantes CIE estándar: A (filamento de tungsteno), B (luz del día directa), C (luz del día a la sombra)

- Fluorescente: F1 a F12 de la Serie F CIE

El espectro comenzó en 380 nm y llegó hasta 740 nm en pasos de 10 nm. El cálculo supuso el espectro de reflectancia del material en conjunción con el espectro de la fuente de luz. Las coordenadas CIE L^* a^* b^* para un observador 2°, así como la saturación C^* y el ángulo de matiz H^* , fueron calculadas para cada material y para cada fuente de luz.

Para cada fuente de luz, se calcularon los valores de diferencia ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* y ΔH^* y la distancia de color ΔE^*_{94} para los dos materiales, es decir el material de madera natural y el material impreso. Esto arrojó 19 conjuntos de valores de diferencia para cada muestra de madera natural y un material impreso por inyección de tinta. Se realizaron cálculos estadísticos descriptivos simples sobre los 19 conjuntos de valores de diferencia.

El índice de metamerismo para los 2 materiales fue definido como tres veces la desviación estándar de ΔE^*_{94} . Cuanto menor sea el índice de metamerismo, menor diferencia de color se verá entre los 2 materiales cuando se comparen entre sí mientras se cambia la fuente de luz dentro del conjunto seleccionado de 19 fuentes de luz. Para obtener una reproducción fiel de colores de madera con metamerismo mínimo, el índice de metamerismo debería tener un valor no superior a 1,0.

Preparación de tintas de inyección

Las siguientes dispersiones concentradas de pigmento se prepararon y se utilizaron para obtener las tintas de inyección Tinta Negra, Tinta Cian, Tinta Magenta A y Tinta Amarilla A que tienen una composición tal y como se muestra en la Tabla 9.

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento negro

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento negro mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 3 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 63% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 8 horas a una tasa de flujo de alrededor de 2 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un recipiente de 20 l.

Tabla 3

Componente	Cantidad (en g)
PB7	1394
PB15:4	503
PMIX	503
SYN	15
S35000 SOL	6000
INHIB	150
DPGDA	6435

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento cian

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento cian mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 4 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 63% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas a una tasa de flujo de alrededor de 2 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un recipiente de 10 l.

Tabla 4

Componente	Cantidad (en g)
PB15:4	1120
S35000 SOL	2800
INHIB	70

DPGDA	3010
-------	------

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento magenta A

- 5 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento magenta DIS-M mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 5 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 63% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas a una tasa de flujo de alrededor de 2 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un
- 10 recipiente de 10 l.

Tabla 5

Componente	Cantidad (en g)
PMIX	1120
SYN	17
S35000 SOL	2800
INHIB	70
DPGDA	2993

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento amarilla A

- 15 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento amarilla mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 6 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 63% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas a una tasa de flujo de alrededor de 2
- 20 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un recipiente de 10 l.

Tabla 6

Componente	Cantidad (en g)
PY150	1120
S35000 SOL	2800
INHIB	70
DPGDA	3010

- 25 Las siguientes dispersiones de pigmento se prepararon y se utilizaron para obtener las tintas de inyección Tinta B y Tinta Amarilla B según la Tabla 9.

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento magenta B

- 30 Se preparó una dispersión concentrada de pigmento magenta mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 7 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 8 horas a una tasa de flujo de alrededor de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la
- 35 dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un recipiente de 10 l.

Tabla 7

Componente	Cantidad (en g)
PR122	795
PO71	735
PR254	720
SYN	150

S35000 SOL	5625
INHIB	150
DPGDA	6825

Preparación de una dispersión concentrada de pigmento amarilla B

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento amarilla mezclando a lo largo de 30 minutos los componentes según la Tabla 8 en un recipiente de 20 l. A continuación, el recipiente se conectó a un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM Pilot que tenía un volumen interno de 1,5 l relleno en un 42% con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm. La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 8 horas a una tasa de flujo de alrededor de 1,5 l/minuto y a una velocidad de rotación en el molino de alrededor de 13 m/s. Tras la molienda, se separó la dispersión de las perlas utilizando una tela de filtro. A continuación, la dispersión se descargó en un recipiente de 10 l.

Tabla 8

Componente	Cantidad (en g)
PY139	1283
PO71	968
SYN	150
S35000 SOL	5625
INHIB	150
DPGDA	6824

En la Tabla 9 se indica la composición de las tintas de inyección en las que se usan las dispersiones de pigmento.

Tabla 9

% en peso del componente	Tinta negra	Tinta cian	Tinta magenta A	Tinta magenta B	Tinta amarilla A	Tinta amarilla B
PB7	2,25	---	---	---	---	---
PB15:4	0,81	3,00	---	---	---	---
PMIX	0,81	---	3,40	---	---	---
PR122	---	---	---	0,28	---	---
PO71	---	---	---	0,26	---	0,20
PR254	---	---	---	0,24	---	---
PY150	---	---	---	---	2,70	---
PY139	---	---	---	---	---	0,26
S35000	3,87	3,00	3,40	0,79	2,70	0,46
SYN	0,24	---	0,05	0,01	---	0,003
ITX	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
EPD	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Irgacure™ 907	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Byk™ 333	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
DPGDA	82,02	84,00	83,15	70,42	84,60	67,077
TMPTA	---	---	---	18,00	---	22,00

Se prepararon dos conjuntos de tintas utilizando las tintas de inyección mencionadas anteriormente. Un primer conjunto de tintas A incluyó la tinta negra, la tinta cian, la tinta magenta A y la tinta amarilla A. El segundo conjunto

de tintas B incluyó la tinta negra, la tinta cian, la tinta magenta B y la tinta amarilla B.

Cada tinta de inyección se aplicó sobre el sustrato PGA en un espesor de recubrimiento húmedo de 8 µm mediante un aplicador de barra y a continuación se curó por radiación ultravioleta sobre un transportador Fusion DRSE-120 utilizando una bombilla D a potencia máxima (600 mJ/cm²) y a una velocidad de cinta de 20 m/min.

El espectro de reflectancia de todos los recubrimientos se midió mediante un espectrofotómetro Gretag SPM50. Las coordenadas CIE L* a* b*, la saturación C* y el ángulo de matiz H* se determinaron para cada recubrimiento para un observador 2° bajo una fuente de luz D50. En la Tabla 10 se muestran los resultados.

Tabla 10

Tinta de inyección	L*	a*	b*	C*	H*
Tinta negra	8,5	1,3	- 1,0	1,7	322,6
Tinta cian	49,4	- 38,8	- 53,9	66,4	234,3
Tinta magenta A	55,4	76,7	- 7,1	77,1	354,7
Tinta magenta B	69,1	45,3	21,1	50,0	25,0
Tinta amarilla A	88,9	- 7,3	90,9	91,2	94,6
Tinta amarilla B	87,4	8,6	45,3	46,1	79,2

Evaluación y resultados

En un negocio de madera se seleccionaron muestras de madera natural de roble y de cerezo. El espectro de reflectancia de cada muestra de madera se midió tres veces con un espectrofotómetro Gretag SPM50 en el rango de 380 a 730 nm en pasos de 10 nm. Las coordenadas CIE L* a* b* para un observador 2°, la saturación C* y el ángulo de matiz H* se calcularon para cada material y para la fuente de luz D50. En la Tabla 11 se muestran los resultados.

Tabla 11

Muestra de madera	Medición	L*	a*	b*	C*	H*
Roble	#1	37,1	10,6	19,8	22,5	61,8
	#2	37,1	10,6	19,8	22,4	61,9
	#3	38,2	10,3	20,3	22,8	63,0
Cerezo	#1	45,9	26,9	46,7	53,9	60,0
	#2	47,7	26,3	46,6	53,6	60,6
	#3	48,0	26,6	47,0	54,0	60,5

Tras calcularse la media de las tres mediciones, se utilizó una herramienta de simulación de colores para hacer que cada uno de los dos conjuntos de valores L* a* b* de las muestras de madera coincidiese tanto como fuera posible con una mezcla de las tintas del conjunto de tintas A y del conjunto de tintas B, respectivamente, sobre el sustrato de ABS. Las composiciones de las mezclas se muestran en la Tabla 12 para el conjunto de tintas A y en la Tabla 13 para el conjunto de tintas B.

Tabla 12

% en peso del componente	Muestra de madera	
	Roble	Cerezo
Tinta negra	19,40	---
Tinta cian	---	2,35
Tinta magenta A	13,20	17,55
Tinta amarilla A	22,00	38,00
DPGDA	45,40	42,10

Tabla 13

% en peso del componente	Muestra de madera	
	Roble	Cerezo
Tinta negra	9,90	1,93
Tinta cian	---	---
Tinta magenta B	19,75	27,80
Tinta amarilla B	39,70	66,66
DPGDA	30,65	3,61

Cada mezcla se aplicó x veces (para el número de veces x, véase la Tabla 14) sobre el sustrato ABS en un espesor de recubrimiento húmedo de 8 µm mediante un aplicador de barra y a continuación se curó por radiación ultravioleta sobre un transportador Fusion DRSE-120 utilizando una bombilla D a potencia máxima (600 mJ/cm²) y a una velocidad de cinta de 20 m/min. tras cada recubrimiento para x > 1.

El espectro de reflectancia de todos los recubrimientos se midió mediante el mismo espectrofotómetro Gretag SPM50 como se usó para medir las muestras de madera natural. Las coordenadas CIE L* a* b* para un observador 2°, la saturación C* y el ángulo de matiz H* se calcularon para cada material y para la fuente de luz D50. En la Tabla 14 se muestran los resultados, junto con los valores medios para las muestras de madera natural.

Tabla 14

Origen	Tipo	x	L*	a*	b*	C*	H*
Madera natural	Roble	n.d.	37,5	10,5	19,9	22,5	62,2
Conjunto de tintas A	Roble	1	37,4	9,0	16,8	19,1	61,7
Conjunto de tintas B	Roble	2	35,4	10,4	17,3	20,2	58,9
Madera natural	Cerezo	n.d.	47,2	26,6	46,8	53,8	60,4
Conjunto de tintas A	Cerezo	2	46,0	22,5	41,0	46,8	61,2
Conjunto de tintas B	Cerezo	3	44,9	25,7	39,7	47,3	57,1

Como resulta evidente de la Tabla 14, las “imitaciones de madera” realizadas con los conjuntos de tinta A y B coincidieron bastante bien con la madera natural bajo la fuente de luz D50.

A continuación se determinó el índice de metamerismo para la muestra de madera natural y la correspondiente muestra recubierta del conjunto de tintas A y del conjunto de tintas B, respectivamente. En la Tabla 15 se muestran los resultados.

Tabla 15

Tipo de madera	Índice de metamerismo	
	Conjunto de tintas A	Conjunto de tintas B
Roble	0,6	0,5
Cerezo	1,5	0,9

Como resulta evidente de la Tabla 15, sólo el conjunto de tintas B fue capaz de presentar diferencias de color mínimas entre las muestras de madera natural y sus correspondientes muestras recubiertas cuando se pasó de una a otra de las 19 fuentes de luz.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Conjunto de tintas de inyección que consta de una tinta de inyección negra, una tinta de inyección cian y dos tintas de inyección (A) y (B), opcionalmente complementado por una tinta blanca y/o una tinta incolora, en el que
la tinta de inyección (A) tiene un ángulo de matiz H^* de entre 70 y 85 y una saturación C^* de entre 30 y 80, la tinta de inyección (B) tiene un ángulo de matiz H^* de entre 20 y 40 y una saturación C^* de entre 30 y 80, y las coordenadas CIE $L^* a^* b^*$ se determinaron sobre papel blanco recubierto con polietileno para un observador 2° bajo una fuente de luz D50.
10 2. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 1, en el que al menos una de las dos tintas de inyección (A) y (B) contiene una mezcla de al menos dos pigmentos.
15 3. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 2, en el que la tinta de inyección (A) contiene una mezcla de un pigmento amarillo y un pigmento naranja.
4. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 3, en el que la tinta de inyección (A) contiene una mezcla de C.I. Pigment Orange 71 y C.I. Pigment Yellow 139.
20 5. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que la tinta de inyección (B) contiene una mezcla de un pigmento rojo y un pigmento naranja.
25 6. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 5, en el que la tinta de inyección (B) contiene una mezcla de C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 122 y C.I. Pigment Orange 71.
7. Conjunto de tintas de inyección según la reivindicación 6, en el que la tinta de inyección (B) contiene además C.I. Pigment Violet 23 y/o C.I. Pigment Blue 61.
30 8. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 que incluye la tinta de inyección blanca y/o la tinta de inyección incolora.
9. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la concentración de pigmentos en las tintas (A) y (B) es en ambos casos inferior al 1,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.
35 10. Conjunto de tintas de inyección según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que las tintas son tintas curables por radiación.
40 11. Patrón de colores impreso mediante impresión por inyección de tinta que se compone de las tintas de inyección tal y como se han definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
45 12. Panel decorativo que incluye el patrón de colores impreso mediante impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11, seleccionado del grupo que consta de paneles para revestimientos de suelos, cocinas, muebles y paredes.
50 13. Método de impresión por inyección de tinta que comprende el paso de imprimir por inyección de tinta un patrón de colores utilizando la tinta de inyección negra, la tinta de inyección cian y las dos tintas de inyección (A) y (B) del conjunto de tintas de inyección tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
55 14. Método de fabricación de un panel decorativo que incluye el método de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 13.
15. Uso de un conjunto de tintas de inyección tal y como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para la reproducción fiel de colores de madera que tienen un índice de metamerismo no superior a 1,0.