

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 936**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/101** (2014.01)

**C09D 11/30** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2013** **E 13166053 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2799502**

54 Título: **Tinta endurecible por radiación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.03.2017**

73 Titular/es:

**TIGER COATINGS GMBH & CO. KG (100.0%)**  
**Negrellistrasse 36**  
**4600 Wels, AT**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, THOMAS y**  
**HOLZINGER, DIETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 606 936 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

Tinta endurecible por radiación

La invención se refiere a una tinta endurecible por radiación, que contiene compuestos polimerizables, insaturados, tales como (met)acrilatos, compuestos vinílicos o similares.

5 Tales tintas, endurecibles por radiación UV o de electrones, son conocidas en innumerables variantes y recetas, y se utilizan principalmente en impresoras de inyección de tinta. Con estas últimas se imprimen los más diversos productos planos, tales como papeles, telas, etc. No obstante, en algunas aplicaciones se muestran déficits, que se deben erradicar. En especial en la configuración de papeles decorativos, que se utilizan para la producción de materiales prensados compuestos estratificados, los denominados laminados, en el producto acabado se muestran defectos decorativos, por ejemplo „interrupciones“ o „sangrados“, y también defectos de unión.

10 Los laminados están constituidos en general por capas de papel y resina, y se moldean y endurecen bajo calor y presión. El laminado tiene muchas propiedades positivas: la superficie es densa, resistente al impacto y a la abrasión. Ésta se puede dotar de diversas estructuras, y soporta también temperaturas elevadas (por ejemplo debidas a brasas de cigarrillos y fondos de ollas calientes) sin sufrir daños. La superficie es fácil de cuidar y limpiar, es estable al calor y a la luz, así como inodora e insensible frente a alcohol, o bien disolventes orgánicos, así como frente a la acción de vapor de agua y agua. Aplicaciones especialmente conocidas para el laminado son frentes y superficies de trabajo de cocinas, así como suelos. Laminados de madera, piedra y metal, así como diseños gráficos, confieren la óptica adecuada a los laminados para estas aplicaciones.

15 La producción de tales laminados se efectúa a través de la utilización de papeles diseñados correspondientemente. A tal efecto se imprimen papeles correspondientes según el estado de la técnica. En el caso de números de piezas elevados se aplica el huecograbado, en el caso de números de piezas reducidos se aplica la impresión por inyección de tinta digital. En el caso de estos últimos se controla un cabezal de impresión según un modelo electrónico, y éste proporciona la imagen tras paso simple o múltiple (single pass o multi pass) del material a imprimir. Después se fija la impresión inmediatamente después de su aplicación, lo cual, precisamente en sustratos absorbentes, tales como papel, tiene la ventaja de que las pinturas aplicadas se pueden absorber en menor medida en el fondo del sustrato, o también difundir entre sí, con lo cual son accesibles impresiones con el máximo brillo de color posible y nitidez de detalles.

20 Por ejemplo, el documento WO 02/061001 A1 da a conocer composiciones para tintas endurecibles por UV. Las formulaciones contienen al menos un monómero de (met)acrilato multifuncional, al menos un éter  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturado, al menos un fotoiniciador, y al menos un pigmento, y presentan una viscosidad menor que 100 mPas a 25°.

25 Por ejemplo, el documento WO2010022418 (A2) da a conocer el uso de acrilatos funcionalizados. Las formulaciones contienen (met)acrilatos hidroxil-, amino, tiol- y epoxi-funcionales, con un contenido de 5 % a 70 %.

30 El documento US 6 114 406 da a conocer además tintas de inyección endurecibles por UV a base de monómeros de acrilato polifuncionales alcoxilados y/o polifuncionales polialcoxilados, un fotoiniciador y un material colorante, preferentemente un pigmento. Opcionalmente, las formulaciones pueden contener también cantidades menores de monómeros no alcoxilados, que también pueden ser monofuncionales en caso dado. Además, se pueden utilizar opcionalmente agentes tensioactivos, coadyuvantes de humectación y estabilizadores de pigmentos. Las composiciones dadas a conocer están sensible o completamente exentas de disolventes.

35 No obstante, ahora se ha demostrado que las tintas endurecibles por radiación disponibles son poco apropiadas para el diseño de papeles decorativos para la producción de laminados. El motivo de ello estriba en que los papeles decorativos diseñados de tal modo pueden absorber las disoluciones de resina, o bien el revestimiento de melamina fundido, necesarios para la producción del laminado, apenas muy lentamente y de manera deficiente, si es que las absorben. Por lo tanto, la producción de los laminados – si es posible – se vuelve poco rentable, los propios laminados se vuelven defectuosos.

40 Las impresiones producidas con las tintas de secado físico a base de agua sobre papel decorativo requieren propiedades de sustrato especiales de la superficie de papel, que exigen un revestimiento previo de los papeles, y no consiguen, como ya se ha observado, el brillo de color y la nitidez de detalles que son accesibles con tintas endurecibles por radiación. Además de una expansión del fondo impreso y de la exactitud de paso vinculada a la misma en el proceso de impresión, en especial en el caso de impregnación en húmedo se produce frecuentemente un sangrado de las tintas impresas, ya que éstas están fijadas apenas muy deficientemente en las fibras de papel en comparación con tintas endurecibles por UV.

45 No obstante, las tintas acuosas muestran otra debilidad: debido al elevado contenido en agua, o bien disolvente, estas tintas tienden a la formación de espuma. Las burbujitas de espuma formadas interrumpen el flujo continuo de la tinta, y causan interrupciones en la imagen impresa. Como consecuencia se emplean tintas acuosas principalmente en el procedimiento de paso múltiple complejo, en el procedimiento de paso simple se elaboran tintas acuosas a escala industrial sólo con una calidad reducida.

Por lo tanto, el objetivo de la invención es una tinta endurecible por radiación para la impresión por inyección de tinta, que supere las deficiencias de tintas conocidas citadas anteriormente, y al mismo tiempo no represente un obstáculo para la impregnación de papeles decorativos impresos con disoluciones de resina, o bien revestimientos fundidos.

- 5 Según la invención, este objetivo se consigue con una tinta de la composición citada al comienzo, que está provista de una adición de 1 a 20 % en peso de (met)acrilatos de melamina insaturados, polimerizables y condensables.

La adición de tales (met)acrilatos de melamina permite la compresión de capas impresas con revestimiento de resina de melamina, sin aparición de deslaminación. Por lo demás, ésta posibilita una impregnación en húmedo de capas impresas con disoluciones de melamina, o bien urea-formaldehído. Las capas impregnadas de esa manera se pueden comprimir asimismo sin aparición de deslaminación tras la puesta en práctica de un proceso de secado obligatorio. La compresión del sustrato impreso de esa manera, pudiendo ascender la cantidad de tinta aplicada a hasta 15 g/m<sup>2</sup>, se puede efectuar con diferentes procedimientos de prensado, como por ejemplo el procedimiento CPL (Continuous Pressed Laminates), el procedimiento HPL (High Pressure Laminates), y el procedimiento LLT (Liquid Laminate Technology).

15 Sorprendentemente se demostró que el uso de determinados acrilatos de melamina, en comparación con el uso de compuestos con grupos hidroxilo o amina sin funcionalidad de melamina, aumenta en gran medida la compatibilidad de la capa de tinta con la resina penetrante. En este caso se mostró también que se debe preferir el uso de un acrilato de melamina bifuncional, que contiene un tipo de funcionalidad que puede reaccionar químicamente con la resina de penetración durante la compresión (grupos hidroxilo y amino libres de la funcionalidad de melamina). La formación de enlaces químicos entre la capa de tinta y la resina de melamina o urea-formaldehído resultó imprescindible para cumplir los requisitos planteados respecto a la compresibilidad.

Adicionalmente, resultó ventajoso que la tinta según la invención presentara una adición de hasta 30 % en peso de ésteres de ácido vinílico y/o (met)acrílico insaturados, hidroxifuncionales. Además, de modo ventajoso, ésta puede contener aún hasta 10 % en peso de endurecedores isocianato bloqueados de manera reversible. Estos endurecedores se activan sólo mediante la acción del calor de la prensa de secado en el transcurso de la producción del laminado, y ocasionan una solidificación adicional de la tinta, así como su mejor unión a las fibras de papel, así como a la resina laminada. En este contexto se descubrió que un calentamiento previo de los sustratos impresos a 60°C tiene un efecto positivo sobre la compresibilidad del sistema.

Además, ha resultado conveniente que la tinta endurecible por radiación según la invención presente otra adición de hasta 10 % en peso de alcoholes polifuncionales, por ejemplo glicerol. Se sospecha que la concentración más elevada en grupos hidroxilo reactivos, alcanzada de este modo, conduce a un grado de reticulación más elevado en el transcurso del proceso de producción, lo que tiene como consecuencia a su vez una mejor adherencia de capas intermedias en muchos casos.

Finalmente es recomendable la adición de hasta 5 % en peso de un catalizador organometálico para la aceleración de la condensación de todos los componentes condensables, por ejemplo laurato de dibutilestaño u óxido de monobutilestaño (MBTO).

Además de la amplia exclusión de los inconvenientes, expuestos anteriormente, de las tintas „de inyección“ endurecibles por radiación utilizadas hasta la fecha según el estado de la técnica para el diseño de papeles decorativos utilizados en la producción del laminado, las tintas según la invención conllevan la ventaja de una humectabilidad sensiblemente mejorada frente a las tintas „de inyección“ utilizadas hasta la fecha, lo que es necesario también para la aplicación de resinas transparentes endurecibles. En contrapartida a la formación de burbujas en la capa límite de tinta/resina laminada, que se presenta en el caso de uso de las conocidas tintas de inyección endurecibles por UV, tal formación de burbujas no se observa en el caso de uso de las tintas de inyección endurecibles por UV según la invención. Además, las tintas de inyección aplicadas sobre papeles decorativos según la invención no bloquean una penetración de resinas laminadas en el papel como las tintas conocidas hasta la fecha, con lo cual también se consigue un aumento de calidad esencial, en especial de la superficie de los laminados producidos.

La tinta según la invención puede contener además oligómeros, pigmentos, fotoiniciadores (en el caso de aptitud para endurecimiento por UV), estabilizadores de pigmentos, plastificantes y adhesivos convencionales.

50 La adición de catalizadores organometálicos se puede efectuar preferentemente en un intervalo entre un 0 y un 3 % en peso. Además de catalizadores que contienen estaño, también se pueden utilizar, por ejemplo, catalizadores basados en bismuto, titanio, cobalto o cinc.

En el caso de los acrilatos de melamina polifuncionales según la invención se puede tratar, por ejemplo, de Bomar BMA 200 y Bomar BMA 222 (DYMAX), CN9890 (ARKEMA-Sartomer).

55 En el caso de los monómeros OH-funcionales a utilizar según la invención se puede tratar, por ejemplo, de monoacrilato de 1,2-etanodiol (EDA), monometacrilato de 1,2-etanodiol (EDMA), monoacrilato de 1,4-butanodiol (BDMA) y monoacrilato de 1,6-hexanodiol (HDMA).

En el caso de los endurecedores de isocianato bloqueados de manera reversible a utilizar ventajosamente en las formulaciones según la invención se trata, de modo preferente, de isocianatos alifáticos. Son especialmente preferentes endurecedores que son líquidos a temperatura ambiente. Son ejemplos de endurecedores apropiados Desmodur® BL 3175, Desmodur® BL 3370 MPA o Desmodur® BL 3475 BA/SN (todos de BAYER), o Vestanat® B 1358 A o Vestanat® B 1370 (EVONIK).

En el caso de los monómeros acrílicos y metacrílicos, como también de los compuestos vinílicos, en el ámbito de la invención son utilizables compuestos mono- a oligofuncionales. La diversidad de materiales disponibles es muy grande, la siguiente enumeración representa sólo una parte de los mismos.

Son ejemplos de (met)acrilatos monofuncionales: acrilato de laurilo, acrilato de isodecilo, acrilato de tridecilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA), acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA), acrilato formal cíclico de trimetilolpropano (CTFA), acrilato de isobornilo (IBOA), metacrilato de alquilo C12-C14, metacrilato de tetrahidrofurfurilo (THFMA), monometacrilato de polipropilenglicol y metacrilato de isobornilo. En el caso de los (met)acrilatos difuncionales utilizados se trata, por ejemplo, de diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA), diacrilato de polietilenglicol 200 (PEG200DA), diacrilato de polietilenglicol 400 (PEG400DA), diacrilato de polietilenglicol 600 (PEG600DA), diacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDA), diacrilato de trietilenglicol (TEGDA), diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de esterdiol, diacrilato de tripropilenglicol (TPGDA), diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de dipropilenglicol (DPGDA), hexanodiol alcoxilado, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, dimetacrilato de trietilenglicol (TIEGDMA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), dimetacrilato de tetraetilenglicol (TTEGDMA), dimetacrilato de 1,4-butanodiol (BDDMA), dimetacrilato de dietilenglicol (DEGDMA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDMA), dimetacrilato de 1,3-butilenglicol (BGDMA), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado y dimetacrilato de triciclohexanodimetanol. (Met)acrilatos utilizables de funcionalidad 3 o más elevada son, por ejemplo, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol (PETTA), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA), tetraacrilato de dimetilolpropano (DiTMPTTA), isocianurato de tris(2-hidroxietilo) triacrilato, pentaacrilato de dipentaeritritol (DiPEPA), hexaacrilato de dipentaeritritol (DiPEHA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (PPTTA), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA). Son ejemplos de compuestos vinílicos: N-vinil-pirrolidonas, N-vinil-caprolactama, N-vinil-imidazoles, N-vinil-N-metilacetamidas, etilviniléter, n-butilviniléter, iso-butilviniléter, terc-butilviniléter, ciclohexilviniléter, 2-etilhexilviniléter, dodecilviniléter, octadecilviniléter, 1,4-butanodioldiviniléter, dietilenglicoldiviniléter, trietilenglicoldiviniléter, 1,4-ciclohexanodimetanoldiviniléter, hidroxibutilviniléter, 1,4-ciclohexanodimetanolmonoviniléter, 1,2,4-trivinilciclohexanos, ácido vinilfosfónico y dimetiléter de ácido vinilfosfónico.

Además de los monómeros enumerados en este caso existen muchos otros con estructura similar. Estos se encuentran en las listas de productos de numerosos fabricantes, como Sartomer, BASF o Rahn, que son de uso común para el especialista.

Además, también se pueden emplear concomitantemente oligómeros aptos para polimerización. Éstos comprenden epoxiacrilatos, acrilatos de uretano alifáticos, así como aromáticos, acrilatos de poliéster, así como oligómeros acrílicos.

En la selección de monómeros y oligómeros y de sus proporciones cuantitativas en la formulación se debe considerar en especial la viscosidad de la tinta resultante. La viscosidad de las tintas según la invención se sitúa a temperatura ambiente – habitualmente unos 15 a 80°C – de modo preferente en el intervalo de 2 a 20 mPa.s, de modo especialmente preferente en el intervalo de 6 a 12 mPa.s. Es válido que los componentes con baja funcionalidad tengan por consecuencia una viscosidad de la tinta tendencialmente más reducida, los componentes con alta funcionalidad tengan por consecuencia una viscosidad de la tinta tendencialmente más elevada.

Los pigmentos apropiados en el ámbito de la invención pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los pigmentos inorgánicos apropiados comprenden, por ejemplo, dióxido de titanio y negro de carbono, mientras que los pigmentos orgánicos apropiados comprenden, por ejemplo, las clases de ftalocianinas, antranoquinonas, perilenos, carbazoles, monoazo- y bisazobencimidazolonas, isoindolinas, monoazonaftoles, quinacridonas, diazopirantronas, pirazolonas y pirantronas.

En el Índice Internacional del color, tomos 1 a 8, de la Society of Dyers and Colourists, Yorkshire, Inglaterra, se enumeran ejemplos de pigmentos orgánicos disponibles comercialmente, como por ejemplo pigmento azul 1, pigmento azul 15, pigmento azul 15:1, pigmento azul 15:2, pigmento azul 15:3, pigmento azul 15:4, pigmento azul 15:6, pigmento azul 16, pigmento azul 24, pigmento azul 60, pigmento pardo 5, pigmento pardo 23, pigmento pardo 25, pigmento amarillo 3, pigmento amarillo 14, pigmento amarillo 16, pigmento amarillo 17, pigmento amarillo 24, pigmento amarillo 65, pigmento amarillo 73, pigmento amarillo 74, pigmento amarillo 83, pigmento amarillo 95, pigmento amarillo 97, pigmento amarillo 108, pigmento amarillo 109, pigmento amarillo 110, pigmento amarillo 113, pigmento amarillo 128, pigmento amarillo 129, pigmento amarillo 138, pigmento amarillo 139, pigmento amarillo 150, pigmento amarillo 154, pigmento amarillo 156, pigmento amarillo 175, pigmento

5 verde 1, pigmento verde 7, pigmento verde 10, pigmento verde 36, pigmento naranja 5, pigmento naranja 15, pigmento naranja 16, pigmento naranja 31, pigmento naranja 34, pigmento naranja 36, pigmento naranja 43, pigmento naranja 48, pigmento naranja 51, pigmento naranja 60, pigmento naranja 61, pigmento rojo 4, pigmento rojo 5, pigmento rojo 7, pigmento rojo 9, pigmento rojo 22, pigmento rojo 23, pigmento rojo 48, pigmento rojo 48:2, pigmento rojo 49, pigmento rojo 112, pigmento rojo 122, pigmento rojo 123, pigmento rojo 149, pigmento rojo 166, pigmento rojo 168, pigmento rojo 170, pigmento rojo 177, pigmento rojo 179, pigmento rojo 190, pigmento rojo 202, pigmento rojo 206, pigmento rojo 207, pigmento rojo 224, pigmento violeta 19, pigmento violeta 23, pigmento violeta 32, pigmento violeta 37, pigmento violeta 42, pigmento negro 6 y pigmento negro 7.

10 Los pigmentos se introducen en las formulaciones habitualmente mediante molienda en monómeros y/u oligómeros reactivos seleccionados. Una adición de medios auxiliares de dispersión y humectación tiene la capacidad de aumentar frecuentemente al rendimiento de molienda, y estabilizar los pigmentos desaglomerados mediante el proceso de molienda. Tales aditivos apropiados se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales SOLSPERSE® (The Lubrizol Corporation), EFKA® (BASF), TEGO (Evonik) y BYK (Byk Chemie). La cantidad de medio auxiliar añadido se ajusta al tipo y a la cantidad de pigmento utilizado, y asciende aproximadamente a 20 hasta 100 % en el caso de pigmentos orgánicos, aproximadamente 5 hasta 80 %, referido respectivamente a la cantidad de pigmento.

20 Si las tintas se deben endurecer por medio de radiación UV, las formulaciones tienen que contener también fotoiniciadores. Fotoiniciadores especialmente preferentes son, entre otros, aquellos de las clases de óxidos de acilfosfina y acilfosfonatos, son representantes muy apropiados, por ejemplo, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, además, asimismo, 1-hidroxiclohexilfenilcetona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropen-1-ona y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona. Estos compuestos se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo las denominaciones comerciales Speedcure (Lambson), Irgacure®, Darocur®, Lucerin® (BASF) o Genocure (RAHN). Las cantidades de adición preferidas se sitúan en el intervalo de 1 a 10, de modo especialmente preferente en el intervalo de 2 a 8 por ciento en peso, referido al peso total de la formulación. También la selección del fotoiniciador depende en gran medida del tipo y de la cantidad de pigmento utilizado; es ventajoso que pigmento(s) y fotoiniciador(es) no absorban a las mismas longitudes de onda.

25 Se pueden emplear co-iniciadores y sinergistas de amina para mejorar la tasa de endurecimiento. Son ejemplos a tal efecto isopropiltioxantona, 4-(dimetilamino)benzoato de etilo y metacrilato de dimetilaminoetilo.

35 Como aditivos se pueden aplicar además plastificantes. Además de los monómeros, éstos tienen una influencia considerable sobre la resistencia de la capa de impresión endurecida. En el ámbito de la presente invención se pueden emplear todos los plastificantes según el estado de la técnica. Son clases importantes ésteres alquílicos de ácidos (poli)carboxílicos aromáticos, tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido orto-, tere- e isoftálico, así como ácido trimelítico, además de ésteres alquílicos de ácidos di- y policarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, succínico, sebácico, así como cítrico. Otros plastificantes apropiados son ésteres alquílicos, así como arílicos, de ácido fosfórico, tales como, por ejemplo, fosfato de tributilo o tricresilo.

40 Las formulaciones según la invención se preparan mediante reunión de los componentes en cuestión, mediante mezcladura, agitación, molienda, y otros métodos que sean apropiados para producir composiciones homogéneas.

Las formulaciones acabadas se pueden aplicar a continuación por medio de impresoras de inyección de tinta, no solo en procedimiento de paso múltiple, sino también, en especial, en procedimiento de paso simple, y reticular a continuación mediante radiación UV o electrónica.

45 La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, sin reducirse al alcance de los ejemplos. Para el especialista es sencillo modificar y adaptar los ejemplos a los requisitos específicos en el ámbito de la invención. La pasta de molienda empleada está constituida por los siguientes componentes: 25 % de pigmento (por ejemplo pigmento azul 15:3), 10 % de Disperbyk 162, 30 % de PONPGDA, 35 % de PEOA. La molienda de la pasta se efectuó en un molino de bolas hasta que se alcanzó el diámetro de partícula deseado.

50 En las siguientes tablas 1 y 2 se indican los componentes de la tinta respectivamente a la izquierda de arriba abajo, y las cargas de ensayo en el encabezamiento. Los datos cuantitativos son en % en peso.

## ES 2 606 936 T3

Tabla 1: Formulaciones de ejemplo parte 1

	V	IJ1	IJ2	IJ3	IJ4	IJ5	IJ6
POEA	58,7	55,7	40,7	43,7	25,7	32,7	26,7
PONPGDA	5	5	5	5	5	5	5
Irgacure 184	3	3	3	3	3	3	3
Irgacure 819	3	3	3	3	3	3	3
NVC	20	20	20	20	20	20	20
NPAL	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Pasta de molienda	10	10	10	10	10	10	10
Bomar BMA 200	0	3	18	5	5	5	5
BDMA	0	0	0	10	28	20	20
Desmodur® BL 3175	0	0	0	0	0	1	7
Glicerol	0	0	0	0	0	0	0
MBTO	0	0	0	0	0	0	0
Suma	100	100	100	100	100	100	100

Tabla 2: Formulaciones de ejemplo parte 2

	IJ7	IJ8	IJ9	IJ10	IJ11	IJ12	IJ13
POEA	29,7	21,7	29,2	25,7	46,7	46,7	34,2
PONPGDA	5	5	5	5	5	5	5
Irgacure 184	3	3	3	3	3	3	3
Irgacure 819	3	3	3	3	3	3	3
NVC	20	20	20	20	20	20	20
NPAL <sup>1)</sup>	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Pasta de molienda	10	10	10	10	10	10	10
Bomar BMA 200	5	5	5	5	5	5	0
BDMA	20	20	20	20	0	0	20
Desmodur® BL 3175	3	3	3	3	7	3	3
Glicerol	1	9	1	1	0	1	1
MBTO	0	0	0,5	4	0	3	0,5
Suma	100	100	100	100	100	100	100
<sup>1)</sup> NPAL = (Tris(N-nitroso-N-fenilhidroxilamina) Sal de aluminio)							

- 5 Tras la impresión de los papeles con las respectivas cargas se cortaron probetas a partir de los mismos, y se pusieron en contacto con disolución acuosa de resina de melamina por el lado provisto de tinta de inyección. Se midió el tiempo en segundos hasta la penetración completa de la disolución de resina a través de la capa de papel. En la siguiente laminación se comprimieron capas impresas con revestimiento, o bien capas impresas e

## ES 2 606 936 T3

impregnadas sin revestimiento, en el proceso CPL y en el procedimiento LLT por medio de prensado de ciclo corto, o bien prensado de banda doble (200°C, 40 bar, 12 segundos), o bien en el proceso HPL por medio de prensado escalonado (125°C, 75 bar, 100 minutos).

- 5 En la siguiente tabla 3 se indican los diversos resultados de análisis. Los valores de tiempo de penetración se determinaron en ensayo doble, los resultados de prensado se representaron por medio de prensado de ciclo corto, o bien de banda doble, así como prensado escalonado. Adicionalmente se indican los resultados del ensayo de corte reticular y de ebullición.

Tabla 3: Resumen de los resultados de ensayo obtenidos

Denominación	Tiempo de penetración (resina líquida)	Prensado de ciclo corto y de banda doble			Prensado escalonado		
		Formación de burbujas	Ensayo de corte reticular	Ensayo de ebullición	Formación de burbujas	Ensayo de corte reticular	Ensayo de ebullición
V	> 1 minuto	Si	n.r.	n.r.	Si	n.r.	n.r.
IJ1	12 segundos	No	Gt3	-	No	Gt3	-
IJ2	8 segundos	No	Gt1	+	No	Gt2	+
IJ3	6 segundos	No	Gt1	+	No	Gt1	+
IJ4	4 segundos	No	Gt1	+	No	Gt1	+
IJ5	4 segundos	No	Gt0	++	No	Gt0	+
IJ6	4 segundos	No	Gt0	++	No	Gt0	++
IJ7	3 segundos	No	Gt0	++	No	Gt0	++
IJ8	3 segundos	No	Gt0	++	No	Gt0	++
IJ9	3 segundos	No	Gt0	+++	No	Gt0	+++
IJ10	3 segundos	No	Gt0	+++	No	Gt0	+++
IJ11	8 segundos	No	Gt0	+	No	Gt0	+
IJ12	7 segundos	No	Gt0	++	No	Gt0	+
IJ13	12 segundos	Si	n.r.	n.r.	Si	n.r.	n.r.

Leyendas: Formación de burbujas: Si/No  
 Ensayo de corte reticular (EN ISO 2409): Gt5 (desprendimiento completo) – Gt0 (adherencia completa)  
 Ensayo de ebullición (extraído de la norma EN 12721): - (formación de burbujas, deslaminación); + a +++ (ningún tipo de formación de burbujas ni deslaminación con calidad creciente de + a +++)  
 n.r. : no realizado



5 La comparación de los tiempos de penetración muestra claras ventajas para las tintas según la invención (IJ1 a IJ12) frente a las formulaciones V, así como IJ13, que representan el estado de la técnica y contienen proporciones reducidas de (met)acrilato de melamina. No obstante, la ventaja de los tiempos de penetración cortos para las tintas de inyección según la invención sobrepasa el aumento relativo de carga de papel en el transcurso del proceso de impregnación. Tiempos de impregnación más cortos impiden que la humedad llegue al interior de las fibras, y ayudan de este modo a mantener la estabilidad dimensional de las bandas de papel, lo que es una condición básica para una impregnación mecánica exenta de fallos.

10 En el siguiente prensado, las capas impresas con las formulaciones según la invención (IJ1 a IJ12) mostraron aptitud para laminación completa sin formación de burbujas en el proceso CPL y en el procedimiento LLT por medio de prensado de ciclo corto, o bien prensado de banda doble (200°C, 40 bar, 12 segundos), o bien en el proceso HPL por medio de prensado escalonado (125°C, 75 bar, 100 minutos). En los ensayos de corte reticular y los ensayos de ebullición llevados a cabo se obtuvieron diferentes resultados en dependencia de las formulaciones utilizadas.

15 Las mismas tintas se comprimieron en seco también sin impregnación con revestimiento de melamina, mostrándose un cuadro similar respecto a los resultados obtenidos. Mientras que en el caso de las muestras comparativas se produjo deslaminación y formación de burbujas, en el caso de las formulaciones según la invención no se mostró una formación de burbujas. Los siguientes ensayos de corte reticular y ebullición se aprobaron, pero mostraban diferentes resultados en dependencia de las formulaciones empleadas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Tinta endurecible por radiación para la impresión por inyección de tinta, que contiene compuestos polimerizables, y 1 a 20 % en peso de (met)acrilatos de melamina insaturados, polimerizables y condensables, caracterizada por una adición de 1 a 10 % en peso de endurecedores de isocianato bloqueados de manera reversible y 1 a 10 % en peso de alcoholes polifuncionales.
- 2.- Tinta endurecible por radiación según la reivindicación 1, caracterizada por una adición de hasta 30 % en peso de ésteres de ácido vinílico y/o (met)acrílico insaturados, hidroxifuncionales.
- 10 3.- Tinta endurecible por radiación según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por una adición de hasta 5 % en peso de un catalizador organometálico para la aceleración de la condensación de todos los componentes condensables.