

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 005**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/102** (2014.01)

**C09D 11/322** (2014.01)

**C09D 11/38** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014** **E 14198252 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.05.2018** **EP 3034572**

54 Título: **Tintas de inyección acuosas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.10.2018**

73 Titular/es:

**AGFA NV (100.0%)**  
**Septestraat 27**  
**2640 Mortsel , BE**

72 Inventor/es:

**DE MONDT, ROEL y**  
**VAN AERT, HUBERTUS**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

**ES 2 685 005 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

Tintas de inyección acuosas.

## 5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a tintas de inyección acuosas y a la impresión por inyección de tinta con ellas para fabricar superficies decorativas.

## 10 Antecedentes de la invención

La flexografía, la impresión offset y el huecograbado están siendo cada vez más reemplazados para diversas aplicaciones por sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial cuya flexibilidad de uso, tal como para la impresión de datos variables para la realización de tiradas cortas, y su fiabilidad mejorada, que permite incorporarlas a líneas de producción, ha quedado ya demostrada.

15 La tecnología de inyección de tinta también ha llamado la atención de fabricantes de superficies decorativas tales como suelos laminados. En el actual proceso de producción para la fabricación de paneles decorativos como el que se muestra en la Figura 1, un fabricante de papel (11) suministra un rollo de papel (12) a un impresor de decoraciones (13), el cual utiliza una impresión por huecograbado (14) para entregar un rollo de papel decorado (16) a un almacén (17) de un fabricante de laminados para suelos (20). Algunos impresores de decoraciones (13) están estudiando actualmente la impresión por inyección de tinta (15) en vez de la impresión por huecograbado. En la impresión por rotograbado sobre papel decorativo poroso normalmente se utiliza tinta que tiene una viscosidad de 1 a 2 Pa·s a 25°C. La viscosidad de las tintas de inyección es mucho menor, a menudo de entre aproximadamente 1 a 25 mPa·s a 25°C. El fabricante de laminados para suelos (20) almacena en su almacén (17) los rollos de papel decorado (16) que presentan distintos motivos decorativos. El fabricante de laminados para suelos (20) selecciona luego, dependiendo de la demanda del mercado, los rollos decorados (16) con el motivo decorativo deseado que hay en su almacén (17). A continuación, los rollos decorados (16) seleccionados se impregnan (18) y cortan al tamaño deseado (19) para fabricar un laminado para suelos (21) listo para usarse. El almacén (17) se necesita para que actúe como tampón para hacer frente a grandes y súbitas demandas del mercado de un cierto laminado para suelos, ya que hay un gran retardo entre la realización de un pedido y la entrega de rollos de papel decorativos (16) nuevos.

Un enfoque para reducir el tamaño del almacén y los retardos se analiza en el documento **EP 2431190 A** (THEODOR HYMMEN), en cuya Figura 1 se divulga un método para producir una lámina, banda o pieza de trabajo con forma de plancha digitalmente impresa (20) con una superficie antidesgaste, que incluye los pasos de: a) proporcionar un conjunto de datos digitales a un dispositivo de impresión digital (1), b) proporcionar una pieza de trabajo imprimible (20) al aparato de impresión (1), c) imprimir digitalmente al menos una tinta de impresión de acrilato (22) sobre la pieza de trabajo imprimible (20) utilizando el aparato de impresión (1) y luego suministrar una mezcla de resinas (5, 21) a la pieza de trabajo digitalmente impresa, y d) curar la mezcla de resinas (5, 21) por medio de una prensa calefactora (7). El fabricante de laminados para suelos puede evitar el retardo incorporando la fabricación de rollos de papel decorativo a su propio proceso de producción. En el párrafo [0003] del documento **EP 2431190 A** (THEODOR HYMMEN) se da a conocer que el uso de una tinta de acrilato da lugar a problemas de adhesión entre la mezcla de resinas de melamina reactivas y la tinta de acrilato, lo cual obliga a tomar medidas específicas tales como la adición de agentes reticulantes que reaccionan únicamente por encima de 50°C o de 70°C, lo cual hace que el proceso de fabricación sea menos robusto.

Un método alternativo, tal como el divulgado en la solicitud no publicada nº **EP 14154124 A** (AGFA), utiliza tintas de inyección acuosas sobre un sustrato de papel que tiene una capa receptora de tinta especial para obtener una buena calidad de imagen.

Otro método, tal como el divulgado en la solicitud no publicada nº **EP 13189662 A** (AGFA), emplea tintas de inyección acuosas que contienen partículas de látex. Éstas son partículas de resina polimérica que permiten omitir la capa receptora de tinta especial para obtener una buena calidad de imagen.

55 Sin embargo, al optimizarse la viscosidad y la tensión superficial de las tintas de inyección acuosas para cabezales de impresión específicos, se observaron problemas de adhesión en laminados decorativos que tenían una resina de melamina como revestimiento antidesgaste.

60 Por lo tanto, todavía hay necesidad de tener tintas de inyección acuosas y métodos de impresión por inyección de tinta mejorados para la fabricación de superficies decorativas que tengan un revestimiento antidesgaste de resina de melamina.

## Resumen de la invención

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

Se descubrió que, al seleccionarse un tensioactivo fluorado específico y un oligómero específico para la tinta de inyección acuosa con el fin de obtener la tensión superficial y la viscosidad deseadas, se obtenía una buena adhesión entre las capas de un laminado para suelos.

5 Otra ventaja importante de la invención es un proceso de fabricación de paneles decorativos mucho más sencillo, lo cual puede verse inmediatamente si se compara la Figura 1 con la Figura 2, que muestra que con nuestra invención ya no se precisa una empresa impresora de decoraciones (13) o un almacén (17) intermedios. La impresión en las instalaciones propias del fabricante de laminados para suelos (20) permite una flexibilidad máxima. Pueden introducirse de manera rápida en la producción cambios en el diseño de un patrón de colores decorativo, lo cual minimiza también la dependencia de un suministro por parte de la empresa impresora de decoraciones (13). Tampoco sería necesario ya negociar cantidades de compra mínimas con la empresa impresora de decoraciones (13). La impresión en las instalaciones propias permite adaptarse rápidamente a las tendencias del mercado y aumentar la variedad de productos sin sufrir pérdidas económicas importantes.

15 Además, la sustitución de la impresión por huecograbado por la de inyección de tinta presenta muchas ventajas. Ya no es necesario almacenar rollos de huecograbado. Además, la impresión por inyección de tinta permite una fácil reproducción de los colores en comparación con las laboriosas cuestiones de igualación de colores que se dan en la impresión por huecograbado, que normalmente requieren hasta 5 horas de ajuste. Esto también ilustra inmediatamente que la realización de tiradas de impresión cortas mediante impresión por inyección de tinta es mucho más rentable que mediante la impresión por huecograbado.

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

## 25 **Breve descripción de los dibujos**

En la Figura 1 se muestra el proceso de producción de la técnica anterior para la fabricación de paneles decorativos, en el que un fabricante de papel (11) suministra un rollo de papel (12) a un impresor de decoraciones (13) que utiliza una impresión por huecograbado (14) o una impresión por inyección de tinta (15) para entregar un rollo de papel decorado (16) a un almacén (17) de un fabricante de laminados para suelos (20). Dependiendo de la demanda del mercado, el fabricante de laminados para suelos (20) selecciona uno de los distintos rollos decorados que tiene en su almacén (17) para impregnarlo (18) y cortarlo al tamaño adecuado (19) con el fin de prensarlo en caliente y acabarlo hasta obtener un laminado para suelos (21) que está listo para usarse.

35 En la Figura 2 se muestra un proceso de producción para fabricar paneles decorativos, en el que un fabricante de papel (11) suministra directamente un rollo de papel (12) a un fabricante de laminados para suelos (20), el cual impregna (18) el rollo de papel (12), lo corta a un tamaño adecuado (19) para poder ser impreso por inyección de tinta (15) y luego lo prensa en caliente y acaba hasta obtener un laminado para suelos (21) que está listo para usarse. También se puede invertir el orden de cortar al tamaño adecuado (19) y de imprimir por inyección de tinta (15), es decir, un rollo de papel impregnado se imprime antes de cortarse en láminas.

45 En la Figura 3 se muestra una sección transversal de un panel decorativo (30) que incluye una capa central (31) con una ranura (32) y una lengüeta (33), la cual se ha laminado en su cara superior con una capa decorativa (34) y una capa protectora (35) y en su cara posterior con una capa compensadora (36).

En la Figura 4 se muestra una sección transversal de un panel decorativo (30) que tiene una unión mecánica por medio de una lengüeta (33) y de una ranura (32) que no requiere pegamento.

## 50 **Descripción detallada**

### Definiciones

55 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.

60 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

65 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

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 C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

5 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> 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.

10 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.

15 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.

20 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alqueno sustituido, un grupo alquino sustituido, un grupo aralquilo sustituido, 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.-butilo, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO<sub>2</sub>.

25 Tintas de inyección acuosas

30 Una tinta de inyección acuosa según una realización preferida de la invención contiene a) un pigmento de color, b) un tensioactivo fluorado alcoxilado, c) un monómero etoxilado que tiene un peso molecular medio inferior a 400, teniendo la tinta una tensión superficial estática a 25°C de no más de 28 mN.m y una viscosidad de entre 5 y 12 mPa.s a 32°C a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

35 En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, el tensioactivo fluorado alcoxilado es un tensioactivo fluorado alcoxilado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, el tensioactivo fluorado alcoxilado es un tensioactivo fluorado propoxilado, preferiblemente un tensioactivo fluorado propoxilado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

40 En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, el pigmento de color se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Red 122. C.I. Pigment Red 254 y cristales mixtos de los mismos. El uso de una tinta roja en un conjunto de tintas permite obtener una gran gama de colores para la impresión de motivos de madera.

45 En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, la tinta de inyección acuosa contiene un aglutinante de látex polimérico, preferiblemente un látex basado en poliuretano. Se observó que los látex basados en poliuretano no negativos para la adhesión en laminados decorativos tales como los laminados para suelos.

En una realización preferida, la tinta de inyección acuosa contiene glicerol y/o 1,2-hexanodiol.

50 En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa es parte de un conjunto de tintas de inyección acuosas que se compone de tintas de inyección de color diferente. El conjunto de tintas de inyección puede ser un conjunto de tintas CMYK estándar, pero es preferiblemente un conjunto de tintas CRYK en el que la tinta de inyección magenta (M) es sustituida por una tinta de inyección roja (R). El uso de una tinta de inyección roja mejora la gama de colores para obtener patrones de colores basados en la madera, los cuales son la mayor parte de los laminados decorativos en los laminados para suelos.

60 El conjunto de tintas de inyección puede también ampliarse con tintas adicionales como tinta blanca, marrón, roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (gamut) de la imagen o para reducir la carga de tinta para obtener patrones de colores decorativos marcados por modas específicas. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granularidad. No obstante, el conjunto de tintas de inyección consta preferiblemente de no más de 3 o 4 tintas de inyección, lo cual permite diseñar impresoras de inyección de tinta de una sola pasada o de varias pasadas de alto rendimiento a un coste aceptable.

65 Un conjunto de tintas de inyección acuosas preferido para la fabricación de superficies decorativas consta de a) una

tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento de color seleccionado del grupo que consta de C.I Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 122 y cristales mixtos de los mismos, c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento de color seleccionado del grupo que consta de C.I Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 74 y cristales mixtos de los mismos, y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, en el que las tintas de inyección acuosas pueden incluir un aglutinante de látex polimérico, más preferiblemente un aglutinante de látex basado en poliuretano.

Las tintas de inyección acuosas tienen preferiblemente una tensión superficial de entre 18,0 y 28,0 mN/m a 25°C.

#### Procedimientos de impresión por inyección de tinta

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta según la invención comprende las etapas de: a) aplicar por chorro una o más tintas de inyección acuosas de la invención sobre un sustrato y b) secar las una o más tintas de inyección acuosas aplicadas por chorro sobre el sustrato.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato es un sustrato de papel, que es preferiblemente impregnado con una resina térmicamente curable. En tal caso, las una o más tintas de inyección acuosas aplicadas por chorro contienen preferiblemente aglutinante de látex polimérico.

En otra realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato es un sustrato de papel que porta una capa receptora de tinta que contiene un pigmento inorgánico y un polímero.

En aún otra realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato se selecciona del grupo que consta de policloruro de vinilo, tereftalato de polietileno y polialquileño. El último es preferiblemente el polietileno o el polipropileno o mezclas de los mismos.

El papel de la superficie decorativa preferiblemente se impregna primero con una resina térmicamente curable antes de imprimirse sobre él por inyección de tinta. En una realización, el papel impregnado de resina térmicamente curable primero se imprime por inyección de tinta y luego se corta en una lámina. La ventaja de la impregnación antes de la impresión por inyección de tinta es que se eliminan en su mayor parte los cambios dimensionales debido a la impregnación, por lo que el estampado de vetas de madera coincide con el motivo de madera impreso.

Tal y como se muestra también en la Figura 2, en una realización preferida, el papel impregnado de resina térmicamente curable primero se corta en una lámina y luego se imprime por inyección de tinta. En este caso se minimizan las pérdidas económicas debido a los errores de corte.

En otra realización, el sustrato de papel se imprime preferiblemente por inyección de tinta de una sola pasada antes de impregnarse con resina y cortarse luego en una lámina. En la impresión por inyección de tinta de una sola pasada, el sustrato de papel impregnado de resina tiende a romperse más rápidamente debido a la elevada velocidad de transporte del sustrato de papel. Al impregnar tras imprimir en una sola pasada se obtiene una mayor productividad.

La cantidad de tinta que se extiende para imprimir el patrón de colores es preferiblemente menor que 6 g/m<sup>2</sup> de tinta en peso seco. Una mayor cantidad puede dar lugar a deslaminación, es decir, a problemas de adhesión, puesto que la capa de tinta actúa como una capa de barrera al vapor de agua generado por la reticulación de la resina térmicamente curable.

En una realización preferida del método de impresión por inyección de tinta, el papel impregnado de resina térmicamente curable incluye un sustrato de papel teñido, más preferiblemente, un sustrato de papel teñido a granel. El uso de un sustrato de papel teñido reduce la cantidad de tinta de inyección que se necesita para formar el patrón de colores.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, la resina térmicamente curable es una resina basada en melamina.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, las una o más tintas de inyección acuosas se aplican por chorro a una temperatura de eyección de no más de 35°C.

Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad de dichas una o más tintas de inyección acuosas a una temperatura de 32°C es preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 5 y 12 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 20 y 40°C y lo más preferiblemente entre 25 y 35°C.

#### Tensioactivos alcoxilados

Las una o más tintas de inyección acuosas contienen al menos un tensioactivo alcoxilado.

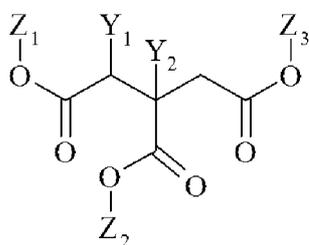
El tensioactivo alcoxilado es preferiblemente un tensioactivo etoxilado o propoxilado que contiene preferiblemente un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

5 En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, el tensioactivo alcoxilado es un tensioactivo propoxilado, preferiblemente un tensioactivo propoxilado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

10 Las una o más tintas de inyección acuosas tienen preferiblemente una tensión superficial de entre 18,0 y 28,0 mN/m a 25°C. Una tinta de inyección acuosa que tiene una tensión superficial inferior a 18,0 mN/m a 25°C requiere por lo general una cantidad elevada de tensioactivo, lo que puede causar problemas de formación de espuma. Una tensión superficial superior a 28,0 mN/m a 25°C puede causar el ensuciamiento de la placa de boquillas del cabezal de impresión y/o el mojado del circuito de tinta en el cabezal de impresión.

15 Se prefiere en particular un tensioactivo fluorado alcoxilado según la Fórmula (I):

M



Fórmula (I),

en la que

20 Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> representan, independientemente uno del otro, grupos que tienen la estructura R(O(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>c</sub>—(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sub>d</sub>)<sub>e</sub>—, grupos alquilo ramificados o grupos alquilo no ramificados, con la condición de que al menos uno de Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> represente un grupo que tiene la estructura R(O(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>c</sub>—(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sub>d</sub>)<sub>e</sub>—, los índices c y d representan, independientemente uno del otro, 0 a 10, con la condición de que c y d no representen simultáneamente 0,

25 e es 0 a 5,

R es un radical alquilo fluorado ramificado o no ramificado,

R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan, independientemente uno del otro, hidrógeno, un grupo alquilo ramificado o un grupo alquilo no ramificado,

Y<sub>1</sub> es un grupo polar aniónico y Y<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o viceversa, y

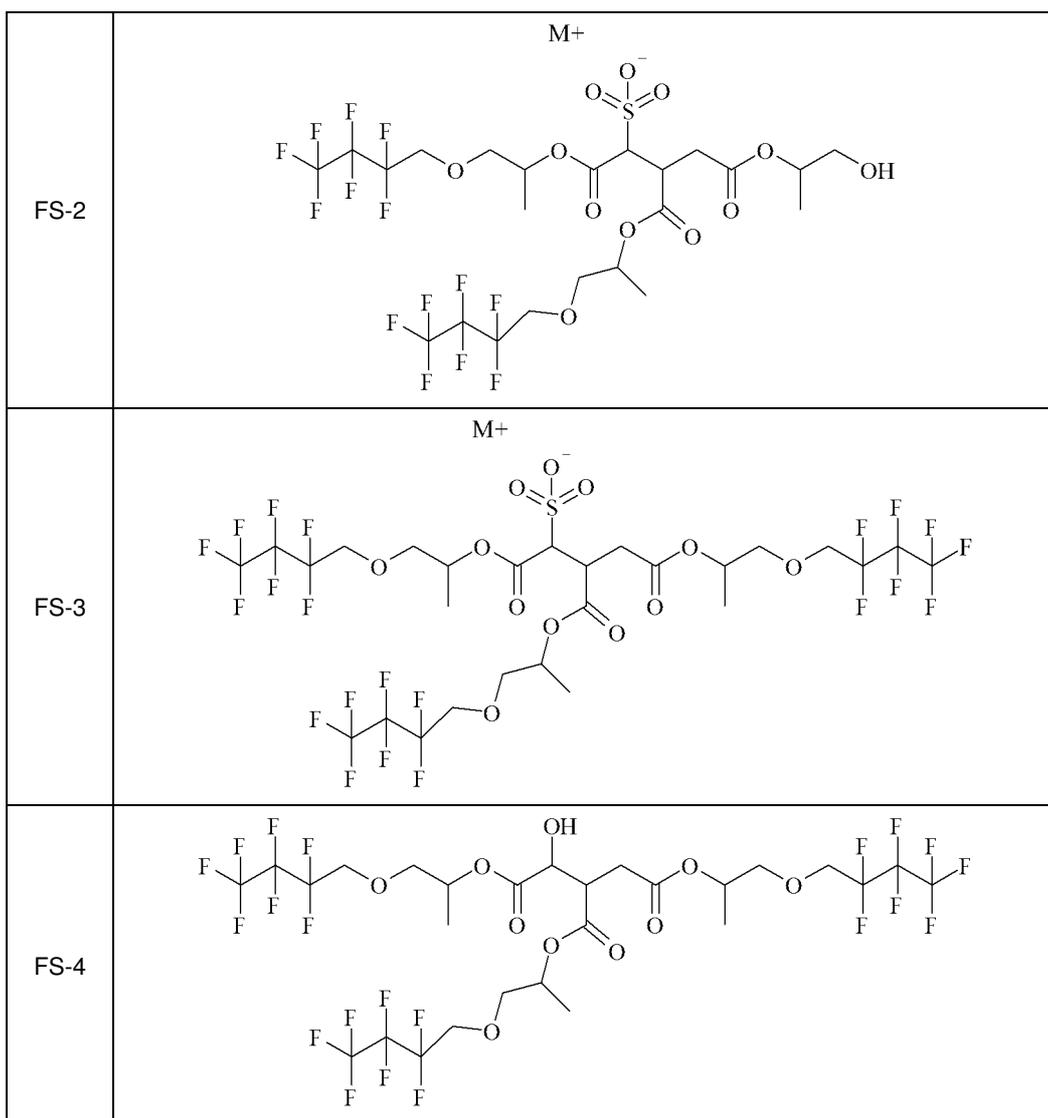
30 X es un catión, preferiblemente un catión seleccionado del grupo de Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En una realización preferida, R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> representan hidrógeno y R<sub>4</sub> representa un grupo metil, y más preferiblemente el grupo polar aniónico es un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

35 En la siguiente Tabla 1 se listan ejemplos particularmente preferidos de tensioactivos fluorados alcoxilados según la Fórmula (I).

Tabla 1

FS-1	<p>M<sup>+</sup></p> <p>The structure shows a central carbon chain with a sulfonate group (-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and a carboxylic acid group (-COOH). The chain is substituted with two long fluorinated alcoxyl groups. The fluorinated groups are represented as a chain of carbon atoms, each bonded to two fluorine atoms, with a terminal methyl group. The alcoxyl groups are attached to the central carbon chain via ether linkages (-O-).</p>
------	---



Oligómeros etoxilados

5 La tinta de inyección acuosa contiene un oligómero etoxilado que tiene un peso molecular medio inferior a 400, preferiblemente un peso molecular medio de entre 170 y 325.

En una realización preferida, el oligómero etoxilado es un poli(etilenglicol) que tiene un peso molecular medio inferior a 400.

10 En una realización preferida, el oligómero etoxilado tiene una estructura según la Fórmula (II):



15 en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> se seleccionan independientemente de hidrógeno y un grupo alquilo que comprende 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo o etilo, y n es un número entero de 4 a 10, preferiblemente de 5 a 8. En una realización preferida, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> representan ambos hidrógeno.

Un oligómero etoxilado particularmente preferido es un poli(etilenglicol) 200, disponible en SIGMA-ALDRICH.

20 Se cree que el oligómero etoxilado también influye en la tensión superficial y que interactúa con el tensioactivo alcoxlado. Sin embargo, no se conoce la naturaleza exacta de la interacción.

Colorantes

25 El colorante en las una o más tintas de inyección acuosas es un pigmento de color. Hay tintes que no tienen

- 5 suficiente estabilidad a la luz como para poder utilizarse en superficies decorativas tales como los laminados para suelos. Las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas contienen preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. Las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas pueden contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y la estabilidad de la o las tintas en una dispersión.
- 10 En otra realización de las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas, las una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas contienen un pigmento de color denominado 'autodispersable'. Un pigmento de color autodispersable no necesita ningún dispersante ya que la superficie del pigmento tiene grupos iónicos que realizan la estabilización electrostática de la dispersión del pigmento. En el caso de los pigmentos de color autodispersables, la estabilización estérica que se obtiene mediante el empleo de un dispersante polimérico se vuelve opcional. La preparación de los pigmentos de color autodispersables es muy conocida en la técnica y puede ejemplificarse por la divulgada en el documento **EP 904327 A** (CABOT).
- 15 Los pigmentos de color pueden ser de color negro, blanco, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares. Un pigmento de color puede escogerse entre los descritos por HERBST, Willy, *et al.*, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.
- 20 Un pigmento particularmente preferido para una tinta de inyección acuosa cian es un pigmento de ftalocianina de cobre, más preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3 o C.I. Pigment Blue 15:4.
- 25 Pigmentos particularmente preferidos para una tinta de inyección acuosa roja son C.I Pigment Red 254 y C.I. Pigment Red 122 y cristales mixtos de los mismos.
- Pigmentos particularmente preferidos para una tinta de inyección acuosa amarilla son C.I Pigment Yellow 151 y C.I. Pigment Yellow 74 cristales mixtos de los mismos.
- 30 Para la tinta negra, materiales de pigmento adecuados incluyen los negros de carbón tales como Regal™ 400R, Mogul™ L y 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 y Printex™ 150T de DEGUSSA Co., MA8 frodem MITSUBISHI CHEMICAL Co., y C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11.
- 35 También pueden utilizarse cristales mixtos. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos
- 40 componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.
- 45 También es posible utilizar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, la tinta de inyección incluye un pigmento de negro de carbón y al menos un pigmento seleccionado del grupo que consta de un pigmento azul, un pigmento cian, un pigmento magenta y un pigmento rojo. Se descubrió que una tinta de inyección negra de este tipo permitía una mejor y más fácil gestión del color para colores de madera.
- 50 Las partículas de pigmento en la tinta de inyección pigmentada deben ser 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. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la intensidad de color y ralentizar la sedimentación.
- 55 El tamaño medio de partícula del pigmento en una tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,005 y 15 µm. El tamaño medio de la partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,005 y 5 µm, más preferiblemente de entre 0,005 y 1 µm, particularmente preferiblemente de entre 0,005 y 0,3 µm, y lo preferiblemente de entre 0,040 y 0,150 µm.
- 60 La cantidad del pigmento usado en la tinta de inyección pigmentada se encuentra preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 1 y el 10% en peso, y lo más preferiblemente entre el 2% en peso y el 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada. Se prefiere una concentración de pigmento de al menos un 2% en peso para reducir la cantidad de tinta de inyección que se necesita para producir el patrón de colores, mientras que una concentración de pigmento superior a un 5% en peso reduce la gama de
- 65 colores para imprimir el patrón de colores utilizando cabezales de impresión que tienen un diámetro de boquilla de entre 20 y 50 µm.

Dispersantes

5 La tinta de inyección pigmentada contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento.

10 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 estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
- 15 • 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,
- 20 • 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.

25 Dispersantes adecuados son los dispersantes DISPERBYK™, disponibles en BYK CHEMIE, los dispersantes JONCRYL™, disponibles en JOHNSON POLYMERS, y los dispersantes SOLSPERSE™, disponibles en ZENECA. En el documento MC CUTCHEON, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129, se describe una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos.

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

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

En una realización particularmente preferida, el dispersante polimérico usado en las una o más tintas de inyección pigmentadas es un copolímero que comprende entre el 3% en moles y el 11% en moles de un (met)acrilato de larga cadena alifática en el que la larga cadena alifática contiene al menos 10 átomos de carbono.

40 El (met)acrilato de larga cadena alifática contiene preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono. El (met)acrilato de larga cadena alifática es preferiblemente el (met)acrilato de decilo. El dispersante polimérico puede prepararse mediante una simple polimerización controlada de una mezcla de monómeros y/u oligómeros que incluye entre el 3% en moles y el 11% en moles de un (met)acrilato de larga cadena alifática en el que la larga cadena alifática contiene al menos 10 átomos de carbono.

45 Un dispersante polimérico comercialmente disponible es un copolímero que comprende entre el 3% en moles y el 11% en moles mol% de un (met)acrilato de larga cadena alifática es Edaplan™ 482, un dispersante polimérico de MUNZING.

50 Aglutinantes de látex polimérico

Las una o más tintas de inyección acuosas pueden contener un aglutinante de látex polimérico. En tal caso, una capa receptora de tinta sobre el sustrato puede omitirse.

55 No hay ninguna limitación particular en cuanto al aglutinante de látex polimérico, siempre y cuando tenga una dispersabilidad estable en la composición de tintas. No existe limitación alguna en cuanto al esqueleto de la cadena principal del polímero insoluble en agua. Algunos ejemplos de este polímero son un polímero de vinilo y un polímero condensado (p. ej. una resina epoxídica, un poliéster, un poliuretano, una poliamida, celulosa, un poliéter, una poliurea, una poliimida y un policarbonato). De entre los anteriores se prefiere especialmente un polímero de vinilo, ya que su síntesis es fácilmente controlable.

60 En una realización particularmente preferida, el látex polimérico es un látex de poliuretano, más preferiblemente un látex de poliuretano autodispersable. El aglutinante de látex polimérico en las una o más tintas de inyección acuosas es preferiblemente un aglutinante de látex basado en poliuretano por razones de compatibilidad con la resina térmicamente curable.

65

En una realización particularmente preferida, las una o más tintas de inyección acuosas incluyen partículas de látex interreticulables. En el documento **EP 2467434 A (HP)** se divulgan ejemplos adecuados, pero, preferiblemente, la interreticulación se obtiene utilizando grupos (met)acrilato.

5 Entre los monómeros hidrófobos preferidos para la sintetización de látex se incluyen, sin limitación, el estireno, el p-metilestireno, el metacrilato de metilo, el acrilato de hexilo, el metacrilato de hexilo, el acrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de 2-etilhexilo, el acrilato de butilo, el metacrilato de butilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de etilo, el acrilato de propilo, el metacrilato de propilo, el acrilato de octadecilo, el metacrilato de estearilo, el cloruro de vinilbencilo, el acrilato de isobornilo, el acrilato de tetrahidrofurfurilo, el metacrilato de 2-fenoxietilo, el metacrilato de nonilfenol etoxilado, el metacrilato de isobornilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de t-butilo, el metacrilato de n-octilo, el metacrilato de laurilo, el metacrilato de tridecilo, el acrilato de de tetrahidrofurfurilo alcoxilado, el acrilato de isodecilo, el metacrilato de isobornilo, derivados de los mismos y mezclas de los mismos.

15 Los monómeros polimerizados de las partículas de látex incluyen preferiblemente un reticulante que reticula los monómeros polimerizados y mejora la durabilidad de las partículas de látex compuestas. Monómeros reticulantes adecuados son monómeros polifuncionales y oligómeros tales como, sin limitarse a los mismos, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, tri- y tetraacrilato de pentaeritritol, N,N'-metilen-bis-acrilamida, divinilbenceno y combinaciones de los mismos, mezclas de los mismos y derivados de los mismos. Cuando están presentes, los reticulantes comprenden preferiblemente de 0,1% en peso a 15% en peso de los monómeros polimerizados.

25 Desde el punto de vista de la estabilidad durante la eyección y la estabilidad del líquido (particularmente, de la estabilidad de la dispersión) cuando se utiliza un pigmento de color, el látex de polímero es preferiblemente un látex de polímero autodispersable y, más preferiblemente, un látex de polímero autodispersable que tiene un grupo carboxilo. El látex de polímero autodispersable quiere decir un látex de un polímero insoluble en agua que no contiene un emulsionante libre y que puede entrar en estado dispersado en un medio acuoso, incluso en ausencia de otros tensioactivos, debido a que el propio polímero tiene un grupo funcional, preferiblemente un grupo ácido o una sal del mismo.

30 A la hora de preparar un látex de polímero autodispersable se emplea preferiblemente un monómero seleccionado del grupo que consta de un monómero de ácido carboxílico insaturado, un monómero de ácido sulfónico y un monómero de ácido fosfórico insaturado.

35 Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido carboxílico insaturado se incluyen el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido itaconico, el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido citracónico y el ácido 2-metacrililoioximetilsuccínico. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido sulfónico insaturado se incluyen el ácido estirenosulfónico, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, el ácido 3-sulfopropil(met)acrilato y el bis-(3-sulfopropil)-itaconato. Entre los ejemplos específicos del monómero de ácido fosfórico insaturado se incluyen el ácido vinilfosfórico, el vinilfosfato y el bis(metacriloxietil)fosfato, el difenil-2-acrililoxiethylfosfato, el difenil-2-metacrililoxiethylfosfato y el dibutil-2-acrililoxiethylfosfato.

45 Preferiblemente, las partículas poliméricas del aglutinante de látex tienen una temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) de 50°C o más.

Preferiblemente, la temperatura mínima de formación de película (MFT) del látex polimérico se encuentra entre los -25 y los 150°C, más preferiblemente entre los 35 y los 130°C.

#### 50 Biocidas

Los biocidas adecuados para las tintas de inyección acuosas utilizadas en la presente invención incluyen deshidroacetato de sodio, 2-fenoxietanol, benzoato de sodio, piridinio-1-óxido de sodio, p-hidroxibenzoato de etilo y 1,2-benzisotiazolin-3-ona y sales de los mismos.

55 Los biocidas preferidos son Proxel™ GXL y Proxel™ Ultra 5, disponibles en ARCH UK BIOCIDES, y Bronidox™, disponible en COGNIS.

60 Se añade, preferiblemente, una cantidad de biocida de entre el 0,001 y el 3% en peso, más preferiblemente de entre el 0,01 y el 1,0% en peso con respecto, en ambos casos, al peso total de la tinta de inyección pigmentada.

#### Humectantes

La tinta de inyección acuosa contiene preferiblemente un humectante.

65 Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, 2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea,

etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos. La 2-pirrolidona, el glicerol y el 1,2-hexanodiol son los humectantes preferidos, puesto que demostraron ser los más eficaces a la hora de mejorar la fiabilidad de la impresión por inyección de tinta en un entorno industrial.

5 Preferiblemente, el humectante se añade a la formulación de tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1 y el 35% en peso con respecto a la formulación, más preferiblemente entre el 1% en peso y el 30% en peso con respecto a la formulación, y lo más preferiblemente entre el 3% en peso y el 25% en peso con respecto a la formulación.

#### 10 Reguladores de pH

La tinta de inyección acuosa puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen NaOH, KOH, NEt<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (poli)alcanolaminas, tales como la trietanolamina y el 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son la trietanolamina, NaOH y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 15 Preparación de tintas de inyección

20 Dichas una o más tintas de inyección acuosas pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento de color en el medio de dispersión en presencia del dispersante polimérico o simplemente mezclando un pigmento de color autodispersable en la tinta.

25 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.

30 Si la tinta de inyección contiene más de un pigmento, la tinta de color 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.

35 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 y un vehículo líquido como agua. Para tintas de inyección acuosas, 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 es de entre 20:1 y 1:2.

40 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. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

45 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.

50 En general, es deseable preparar la tinta de color 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. Si la molienda de molino se realiza en un disolvente, éste se diluye con agua y, opcionalmente, con otros disolventes hasta alcanzarse la concentración adecuada. Si se realiza en agua, ésta se diluye o bien con más agua o bien con disolventes miscibles en agua a fin de realizar una molienda de molino de la concentración deseada. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

#### 60 Superficies decorativas

Las superficies decorativas son preferiblemente paneles rígidos o flexibles, pero también pueden ser rollos de un sustrato flexible. En una realización preferida, los paneles decorativos se seleccionan del grupo formado por paneles para cocinas, paneles para suelos, paneles para mobiliario, paneles para techos y paneles para paredes.

65 Un panel decorativo (30) –ilustrado en la Figura 3 por un panel para suelos que también tiene una unión de lengüeta

y ranura (33, 32)– incluye preferiblemente al menos una capa central (31) y una capa decorativa (34). Puede aplicarse una capa protectora (35) sobre la capa decorativa (34) para proteger el patrón de colores de la capa decorativa (34) contra el desgaste. También puede aplicarse una capa compensadora (36) en la cara opuesta de la capa central (31) para restringir o evitar un posible plegado del panel decorativo (30). El montaje de la capa compensadora, la capa central, la capa decorativa y, preferiblemente, también una capa protectora para formar un panel decorativo se realiza preferiblemente durante el mismo tratamiento en prensa de, preferiblemente, un proceso de laminación por presión directa (DPL, según sus siglas en inglés).

En una realización preferida de paneles decorativos, se muelen unos perfiles de lengüeta y de ranura (33 y 32, respectivamente, en la Figura 3) en la cara de los paneles decorativos individuales que les permite deslizarse los unos sobre los otros. En el caso de paneles para suelos, la unión de lengüeta y ranura garantiza que la construcción del suelo sea robusta y protege el suelo al evitar que penetre humedad.

En una realización más preferida, los paneles decorativos incluyen una lengüeta y una ranura con una forma especial (p. ej. 33 y 32, respectivamente, en la Figura 4) que les permite acoplarse entre sí por presión. La ventaja de esto es un fácil montaje que no requiere pegamento. La forma de la lengüeta y de la ranura que son necesarias para obtener una buena unión mecánica es muy conocida en la técnica de los suelos laminados, según lo demuestran también los documentos **EP 2280130 A** (FLOORING IND), **WO 2004/053258** (FLOORING IND), **US 2008010937** (VALINGE) y **US 6418683** (PERSTORP FLOORING).

Los perfiles de lengüeta y ranura son especialmente preferidos para paneles para suelos y paneles para paredes, pero en el caso de los paneles para mobiliario, tal perfil de lengüeta y ranura preferentemente está ausente de las puertas de mueble y de las partes delanteras de los cajones por motivos estéticos. No obstante, puede usarse un perfil de lengüeta y ranura para acoplar entre sí los demás paneles del mobiliario por presión, tal y como se ilustra en el documento **US 2013071172** (UNILIN).

Las superficies decorativas, especialmente los paneles decorativos, pueden incluir además una capa fonoabsorbente, tal y como se da a conocer en el documento **US 8196366** (UNILIN).

En una realización preferida, el panel decorativo es un panel antiestático de varias capas. Las técnicas para hacer que los paneles decorativos sean antiestáticos son de sobra conocidas en la técnica de las superficies decorativas, según lo demuestra el documento **EP 1567334 A** (FLOORING IND).

La superficie superior de la superficie decorativa, es decir, al menos la capa protectora, está dotada preferiblemente de un relieve que coincide con el patrón de colores, tal como por ejemplo las vetas, grietas y nudos de madera en un grabado en madera. Las técnicas de estampado para conseguir un relieve así son muy conocidas y se divulgan en, por ejemplo, los documentos **EP 1290290 A** (FLOORING IND), **US 2006144004** (UNILIN), **EP 1711353 A** (FLOORING IND) y **US 2010192793** (FLOORING IND).

En una realización preferida, los paneles decorativos tienen forma de tiras oblongas rectangulares. Las dimensiones de las mismas pueden variar mucho. Preferiblemente, los paneles tienen una longitud superior a 1 m y una anchura superior a 0,1 m. Por ejemplo, los paneles pueden medir 1,3 m de largo y aproximadamente 0,15 m de ancho. Según una realización especial, la longitud de los paneles es superior a 2 m, y la anchura es preferiblemente de unos 0,2 o más m. Preferiblemente, la impresión de tales paneles no tiene repeticiones de forma.

#### Capas centrales

La capa central está hecha preferiblemente de materiales basados en la madera, tales como tableros de partículas, aglomerado de media o de alta densidad (MDF y HDF, según sus siglas respectivas en inglés), tableros de filamentos orientados (OSB, según sus siglas en inglés) o materiales similares. Además, pueden usarse tableros de material sintético o tableros endurecidos con agua, tales como paneles de cemento. En una realización particularmente preferida, la capa central es un tablero de aglomerado de media o de alta densidad.

Tal y como se divulga en el documento **WO 2013/050910** (UNILIN), la capa central también puede ensamblarse a partir de al menos una pluralidad de láminas de papel, o de otras láminas de soporte, que se impregnan con una resina térmicamente curable. Las láminas de papel preferidas incluyen el papel denominado de estraza (Kraft) que se obtiene a partir de un proceso de fabricación de pasta conocido como proceso Kraft, tal y como se describe, por ejemplo, en el documento **US 4952277** (BET PAPERCHEM).

En otra realización preferida, la capa central es un material de tablero compuesto sustancialmente por fibras de madera que se han pegado mediante un pegamento de policondensación, en el que el pegamento de policondensación forma de un 5 a un 20% en peso del material de tablero y las fibras de madera se obtienen para al menos un 40% en peso a partir de madera reciclada. En el documento **EP 2374588 A** (UNILIN) se dan a conocer ejemplos pertinentes.

En vez de una capa central basada en la madera, se puede utilizar una capa central sintética, tal como la divulgada

## ES 2 685 005 T3

en el documento **US 2013062006** (FLOORING IND). En una realización preferida, la capa central comprende un material sintético espumado, tal como el polietileno espumado o el cloruro polivinílico espumado.

5 En los documentos **US 2011311806** (UNILIN) y **US 6773799** (DECORATIVE SURFACES) se dan a conocer otras capas centrales preferidas y sus procesos de fabricación.

El espesor de la capa central se encuentra preferiblemente entre 2 y 12 mm, más preferiblemente, entre 5 y 10 mm.

### Sustratos de papel

10 La capa decorativa y, preferiblemente, además la capa protectora y / o la capa compensadora, si están presentes, incluyen papel como sustrato.

15 El papel tiene preferiblemente un gramaje inferior a 150 g/m<sup>2</sup> porque las láminas de papel más pesadas son difíciles de impregnar en todo su espesor con una resina térmicamente curable. Preferiblemente, dicha capa de papel tiene un peso de papel, es decir, sin tener en cuenta la resina que se le proporciona encima, que oscila entre 50 y 100 g/m<sup>2</sup>, y posiblemente de hasta 130 g/m<sup>2</sup>. El gramaje del papel no puede ser muy elevado, ya que entonces la cantidad de resina que se necesitaría para impregnar el papel suficientemente sería demasiado grande, por lo que la fiabilidad de un tratamiento adicional del papel impreso durante una operación de prensado sería reducida.

20 Preferiblemente, las láminas de papel tienen una porosidad de entre 8 y 20 s según el método de Gurley (DIN 53120). Tal porosidad permite impregnar fácilmente hasta una lámina pesada de más de 150 g/m<sup>2</sup> con una cantidad relativamente grande de resina.

25 En el documento **US 6709764** (ARJO WIGGINS) también se divulgan láminas de papel adecuadas que tienen una gran porosidad y su proceso de fabricación.

30 El papel para la capa decorativa es preferiblemente un papel blanco y puede incluir uno o más agentes blanqueadores, tales como el dióxido de titanio, el carbonato de calcio y agentes similares. La presencia de un blanqueador ayuda a enmascarar las diferencias de color en la capa central, las cuales pueden dar lugar a efectos de color indeseados en el patrón de colores.

35 Alternativamente, el papel para la capa decorativa es preferiblemente un papel tintado a granel que incluye uno o más tintes de color y / o pigmentos de color. Aparte de enmascarar las diferencias de color en la capa central, el uso de un papel tintado reduce la cantidad de tinta de inyección que se necesita para imprimir el patrón de colores. Por ejemplo, puede utilizarse un papel de color gris o marrón claro para imprimir un motivo de madera como patrón de colores con el fin de reducir la cantidad de tinta de inyección que es necesaria.

40 En una realización preferida, se emplea papel de estraza crudo como papel tintado pardusco en la capa decorativa. El papel de estraza tiene un bajo contenido en lignina, lo cual le aporta una gran resistencia a la tracción. Un tipo preferido de papel de estraza es un papel de estraza absorbente de 40 a 135 g/m<sup>2</sup> que tiene una gran porosidad y está formado por estraza de madera noble, limpia, de kappa reducida y de buena uniformidad.

45 Si la capa protectora incluye un papel, entonces se utilizaría un papel que se vuelva transparente o traslúcido tras la impregnación con resina, de manera que pueda verse el patrón de colores que hay en la capa decorativa.

Los papeles anteriormente mencionados también pueden emplearse en la capa compensadora.

50 Si la tinta de inyección acuosa contiene un aglutinante de látex polimérico, no será necesaria ninguna capa receptora de tinta especial para obtener una buena calidad de imagen. Por lo tanto, el papel preferiblemente está exento de cualquier capa receptora de tinta aparte en el momento de la impresión.

55 Si la tinta de inyección acuosa no contiene un aglutinante de látex polimérico, entonces habrá presente preferiblemente una capa receptora de tinta para mejorar la calidad de imagen.

60 En aras de la claridad, debería quedar claro que los papeles recubiertos de resina –papeles conocidos como plastificados– no son los papeles impregnados de resina térmicamente curable del método de impresión por inyección de tinta según la invención. Los papeles plastificados que se utilizan para la impresión por inyección de tinta acuosa a nivel doméstico o de oficina constan de un núcleo de papel poroso que no tiene resina. Los papeles plastificados sólo tienen en su superficie un recubrimiento de resina, normalmente un recubrimiento de resina de polietileno o de polipropileno, y una o más capas receptoras de tinta sobre el mismo, las cuales normalmente contienen un polímero hidrófilo, tal como un alcohol polivinílico, y, opcionalmente, pigmentos porosos, tal como la sílice pirógena. Tales papeles plastificados tienen mala permeabilidad a la resina térmicamente curable, lo cual da lugar a una absorción no homogénea de la resina y a un mayor riesgo de deslaminación tras el prensado.

65 Capas receptoras de tinta

5 Si la hay, la capa receptora de tinta puede ser una capa receptora de tinta basada únicamente en un polímero, pero preferiblemente contiene un pigmento inorgánico y un aglutinante polimérico. El pigmento inorgánico puede ser un solo tipo de pigmento inorgánico o una pluralidad de pigmentos inorgánicos diferentes. El aglutinante polimérico puede ser un único tipo de aglutinante polimérico o una pluralidad de aglutinantes poliméricos distintos.

En una realización preferida, la capa receptora de tinta tiene un peso seco total de entre 2,0 g/m<sup>2</sup> y 10,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente, de entre 3,0 y 6,0 g/m<sup>2</sup>.

10 En una realización preferida, la capa receptora de tinta incluye un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que consta de hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, hidroxietilmetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxibutilmetilcelulosa, metilcelulosa, carboximetilcelulosa sódica, carboximetilhidroxietilcelulosa sódica, etilhidroxietilcelulosa soluble en agua, sulfato de celulosa, alcohol polivinílico, copolímeros de alcohol vinílico, acetato polivinílico, polivinilpirrolidona, poli(acrilamida), copolímero de ácido acrílico y de acrilamida, poliestireno, copolímeros  
15 de estireno, polímeros acrílicos o metacrílicos, copolímeros acrílicos y de estireno, copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de vinil metil éter y ácido maleico, poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-propano sulfónico), poli(ácido dietilén triamina coadípico, polivinilpiridina, polivinilimidazol, polietilenimina modificada con epiclorigrina, polietilenimina etoxilada, polímeros que comprenden un enlace de éter tales como el óxido de polietileno (PEO), el  
20 óxido de polipropileno (PPO), el polietilenglicol (PEG) y el poliviniléter (PVE), el poliuretano, las resinas de melamina, la gelatina, el carragenano, el dextrano, la goma arábiga, la caseína, la pectina, la albúmina, las quitinas, los quitosanos, el almidón, los derivados de colágeno, el colodión y el agar agar.

25 En una realización particularmente preferida, la capa receptora de tinta incluye un aglutinante polimérico, preferiblemente un aglutinante polimérico soluble en agua (> 1 g/l de agua a 25°C) que comprende un grupo hidroxilo como unidad estructural hidrófila, por ejemplo un alcohol polivinílico.

30 Un polímero preferido para la capa receptora de tinta es un alcohol polivinílico (PVA, según sus siglas en inglés), un copolímero de alcohol polivinílico o un alcohol polivinílico modificado. El alcohol polivinílico modificado puede ser un alcohol polivinílico de tipo catiónico, tales como las graduaciones de alcohol polivinílico catiónico de Kuraray o el POVAL C506 y el POVALC118 de Nippon Gohsei.

35 El pigmento en la capa receptora de tinta es un pigmento inorgánico, que puede escogerse de entre tipos de pigmento aniónicos, catiónicos o neutros. Entre los pigmentos útiles se incluyen, por ejemplo, dióxido de silicio, talco, arcilla, hidrotalcita, caolinita, tierra diatomacea, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, carbonato de magnesio básico, aluminosilicato, trihidróxido de aluminio, óxido de aluminio (alúmina), óxido de titanio, óxido de cinc, sulfato de bario, sulfato de calcio, sulfuro de cinc, blanco satinado, hidrato de alúmina como boehmita, óxido de circonio u óxidos mezclados.

40 El pigmento inorgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consta de hidrato de alúmina, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, silicatos de aluminio y dióxidos de silicio.

45 Las partículas de sílice, la sílice coloidal, las partículas de alúmina y la pseudoboehmita son pigmentos inorgánicos preferidos, puesto que forman mejores estructuras porosas. Cuando se usen en la presente invención, las partículas pueden ser partículas primarias usadas directamente en su estado natural o pueden formar partículas secundarias. Preferiblemente, las partículas tienen un diámetro medio de partícula primaria de 2 µm o menos, y más preferiblemente de 200 nm o menos.

50 Un tipo preferido de hidrato de alúmina es la boehmita cristalina, o γ-AlO(OH). Entre los tipos útiles de boehmita se encuentran el DISPERAL HP14, el DISPERAL 40, el DISPAL 23N4-20, el DISPAL 14N-25 y el DISPERAL AL25 de Sasol, y el MARTOXIN VPP2000-2 y GL-3 de Martinswerk GmbH

55 Entre los tipos útiles de óxido de aluminio (alúmina) catiónico se encuentran los tipos de estructura α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tales como el NORTON E700, comercializado por Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc, y los tipos de estructura γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tales como el ALUMINUM OXID C de Degussa.

60 Otros pigmentos inorgánicos útiles incluyen trihidróxidos de aluminio, tales como la bayerita, o α-Al(OH)<sub>3</sub>, como el PLURAL BT, comercializado por Sasol, y la gibbsita, o γ-Al(OH)<sub>3</sub>, como las calidades MARTINAL y las calidades MARTIFIN de Martinswerk GmbH, las calidades MICRAL de la empresa JMHuber y las calidades HIGILITE de Showa Denka K.K..

65 Otro tipo preferido de pigmento inorgánico es la sílice, que puede emplearse tal cual, en su forma aniónica o tras una modificación catiónica. La sílice puede escogerse de entre distintos tipos, tales como la sílice cristalina, la sílice amorfa, la sílice precipitada, la sílice pirogénica, el gel de sílice, la sílice esférica y la sílice no esférica. La sílice puede contener pequeñas cantidades de óxidos metálicos pertenecientes al grupo Al, Zr o Ti. Entre los tipos útiles se encuentran el AEROSIL OX50 (superficie específica BET: 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g; tamaño medio de partícula primaria: 40 nm; contenido de SiO<sub>2</sub>: > 99,8%; contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: < 0,08%), el AEROSIL MOX170 (superficie específica BET: 170

m<sup>2</sup>/g; tamaño medio de partícula primaria: 15 nm; contenido de SiO<sub>2</sub>: > 98,3%; contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3-1,3%), el AEROSIL MOX80 (superficie específica BET: 80 ± 20 m<sup>2</sup>/g; tamaño medio de partícula primaria: 30 nm; contenido de SiO<sub>2</sub>: > 98,3%; contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0,3-1,3%) u otras calidades AEROSIL hidrófilas comercializadas por Degussa-Hüls AG, que pueden dar lugar a dispersiones acuosas con un tamaño medio de partícula reducido (< 500 nm).

En general, y dependiendo del método productivo, las partículas de sílice se agrupan en dos tipos: partículas procesadas en húmedo y partículas procesadas en seco (proceso en fase de vapor, o pirogénicas).

En el proceso húmedo, se forma sílice activa por acidólisis de silicatos, la cual se polimeriza hasta un punto adecuado y se floclula para obtener sílice hidrosa.

Un proceso en fase de vapor incluye dos tipos: uno incluye una hidrólisis en fase de vapor y a alta temperatura de un haluro de silicio para obtener sílice anhídrica (hidrólisis por llama) y el otro incluye una vaporización con reducción térmica de arena de sílice y coque en un horno eléctrico seguida de una oxidación en aire para obtener también sílice anhídrica (proceso con arco). "Sílice pirogénica" se refiere a partículas de sílice anhídrica que se han obtenido en el proceso en fase de vapor.

Para las partículas de sílice empleadas en la invención, se prefieren especialmente las partículas de sílice pirogénica. La sílice pirogénica difiere de la sílice hidratada en cuanto a la densidad del grupo silanol superficial y a la presencia o la ausencia de poros dentro de las mismas, y los dos tipos distintos de sílice tienen propiedades diferentes. La sílice pirogénica es apta para formar una estructura tridimensional de gran porosidad. Como la sílice pirogénica tiene una superficie específica particularmente elevada, su absorción y su retención de tinta son grandes. Preferiblemente, la sílice en fase de vapor tiene un diámetro medio de partícula primaria de 30 nm o menos, más preferiblemente de 20 nm o menos, aún más preferiblemente de 10 nm o menos, y más preferiblemente de 3 a 10 nm. Las partículas de sílice pirogénica se agregan fácilmente por medio de enlaces de hidrógeno en los grupos silanol que hay en las mismas. Por lo tanto, las partículas de sílice pueden formar una estructura muy porosa cuando su tamaño medio de partícula primaria no supera los 30 nm.

En una otra realización preferida, dicha capa receptora de tinta puede estar más reticulada. Puede utilizarse cualquier reticulador adecuado conocido en la técnica anterior. Como reticulador para la capa receptora de tinta según la presente invención se prefiere especialmente el ácido bórico.

La capa receptora de tinta puede incluir otros aditivos, tales como colorantes, tensioactivos, biocidas, agentes antiestáticos, partículas duras para mejorar la resistencia al desgaste, elastómeros, absorbentes de rayos UV, disolventes orgánicos, plastificantes, estabilizadores frente a la acción de la luz, reguladores del pH, agentes antiestáticos, agentes blanqueadores, agentes mateantes y aditivos por el estilo.

La capa receptora de tinta puede constar de una sola capa o de dos, tres o más capas, que incluso pueden tener composiciones diferentes.

La(s) capa(s) receptora(s) de tinta puede(n) aplicarse sobre el soporte mediante una técnica de recubrimiento convencional como recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento en cascada y recubrimiento por cortina.

Alternativamente, la(s) capa(s) receptora(s) de tinta también puede(n) también aplicarse mediante una técnica de impresión tal como la impresión flexográfica, la impresión por inyección de tinta y la serigrafía. La impresora de inyección de tinta emplea preferentemente cabezales de impresión de chorro por válvula.

#### Resinas térmicamente curables

La resina térmicamente curable se selecciona preferiblemente del grupo que consta de resinas basadas en melamina-formaldehído, resinas basadas en urea-formaldehído y resinas basadas en fenol-formaldehído.

En el párrafo [0028] del documento **EP 2274485 A** (HUELSTA) se listan otras resinas adecuadas para impregnar el papel.

Lo más preferiblemente, la resina térmicamente curable es una resina basada en melamina-formaldehído, a menudo simplemente denominada 'resina (a base de) melamina' por los expertos en la técnica.

La resina de melamina-formaldehído tiene preferiblemente una proporción de formaldehído a melamina de 1,4 a 2. Tal resina basada en la melamina es una resina que se policondensa al exponerse a calor durante una operación de prensado. El producto secundario de la reacción de policondensación es agua. Es especialmente con estos tipos de resinas térmicamente curables, concretamente las que generan agua como producto secundario, con los que la presente invención es de particular interés. El agua generada, así como cualquier resto de agua que quede en la resina térmicamente curable antes del prensado, debe abandonar en su mayor parte la capa de resina que se está

endureciendo antes de que quede atrapada y dé lugar a una pérdida de transparencia en la capa endurecida. La capa de tinta disponible puede dificultar la difusión de las burbujas de vapor hacia la superficie, lo cual se crearía problemas de adhesión.

5 El papel preferiblemente está dotado de una cantidad de resina térmicamente curable equivalente a de un 40 a un 250% en peso seco de resina en relación con el gramaje del papel. Se ha demostrado por medio de experimentos que este rango de resinas aplicadas permite una impregnación suficiente del papel, la cual evita mayormente que se parta y estabiliza en gran medida la dimensión del papel.

10 La impregnación con resina puede provocar una gran pérdida de papel. La pérdida económica se minimiza si el papel se impregna primero y se imprime por inyección de tinta después, porque hay que descartar menos impresión digital. Otra ventaja de impregnar primero e imprimir por inyección de tinta después es la estabilidad dimensional, la cual permite estampar un motivo de madera que esté perfectamente alineado con el patrón de colores de madera impreso por inyección de tinta.

15 El papel preferentemente está dotado de una cantidad de resina térmicamente curable tal que al menos el núcleo de papel se sature de resina. Tal saturación puede alcanzarse cuando se proporcione una cantidad de resina correspondiente a al menos 1,5 o a al menos 2 veces el gramaje del papel. Preferiblemente, el papel primero se impregna totalmente, o se satura, y, después, se retira parcialmente resina de al menos la cara del mismo que vaya a imprimirse.

Preferentemente, la resina aplicada sobre dicho papel está en un estado B durante la impresión. Tal estado B existe cuando la resina térmicamente curable todavía no se ha reticulado completamente.

25 Preferiblemente, la resina proporcionada sobre dicho papel tiene una humedad relativa inferior al 15% y, aún mejor, del 10% en peso o inferior, durante la impresión.

Preferentemente, el paso de dotar a dicho papel de resina térmicamente curable conlleva aplicar una mezcla de agua y de la resina sobre el papel. La aplicación de la mezcla puede comportar sumergir el papel en un baño de la mezcla y / o pulverizar o eyectar la mezcla. Preferiblemente, la resina se aplica de manera dosificada, por ejemplo, utilizando uno o más rodillos escurridores y / o cuchillas rascadoras para fijar la cantidad de resina que se añade a la capa de papel.

35 En la técnica anterior son bien conocidos métodos para impregnar un sustrato de papel con resina, según lo demuestran los documentos **WO 2012/126816** (VITS) y **EP 966641 A** (VITS).

40 El contenido de resina en seco de la mezcla de agua y resina para la impregnación depende del tipo de resina. Una solución acuosa que contenga una resina de fenol-formaldehído tiene preferentemente un contenido de resina en seco de aproximadamente un 30% en peso, mientras que una solución acuosa que contenga una resina de melamina-formaldehído tiene preferiblemente un contenido de resina en seco de aproximadamente un 60% en peso. Por ejemplo, en el documento **US 6773799** (DECORATIVE SURFACES) se divulgan métodos de impresión con soluciones de este tipo.

45 El papel se impregna preferiblemente con mezclas conocidas gracias a los documentos **US 4109043** (FORMICA CORP) y **US 4112169** (FORMICA CORP), por lo que también comprende preferentemente una resina de poliuretano y / o una resina acrílica además de la resina de melamina-formaldehído.

50 La mezcla que incluye la resina térmicamente curable puede incluir además aditivos, tales como colorantes, ingredientes tensioactivos, biocidas, agentes antiestáticos, partículas duras para mejorar la resistencia al desgaste, elastómeros, absorbentes de rayos UV, disolventes orgánicos, ácidos, bases y aditivos similares.

55 La ventaja de añadir un colorante a la mezcla que contiene la resina térmicamente curable es que puede usarse un solo tipo de papel blanco para fabricar la capa decorativa, por lo que el inventario de papel que tiene que tener el fabricante de laminados decorativos se ve reducido. Tal y como ya se ha descrito anteriormente, el uso de un papel tintado para reducir la cantidad de tinta que se necesita para imprimir un motivo de madera se consigue aquí tiñendo el papel blanco por impregnación con una resina térmicamente curable pardusca. Ésta permite un mejor control de la cantidad de color marrón que se necesita para crear ciertos motivos de madera.

60 Se pueden utilizar agentes antiestáticos en la resina térmicamente curable. No obstante, la resina preferiblemente no contiene agentes antiestáticos, tales como el NaCl y el KCl, partículas de carbono o partículas de metal, ya que a menudo tienen efectos secundarios no deseados, tales como una menor resistencia al agua o una menor transparencia. En el documento **EP 1567334 A** (FLOORING IND) se dan a conocer otros agentes antiestáticos indicados.

65 En una capa protectora preferiblemente se incluyen partículas duras para mejorar la resistencia al desgaste.

Capas decorativas

5 La capa decorativa incluye un papel impregnado de resina térmicamente curable y un patrón de colores impreso sobre el mismo por inyección de tinta. En el panel decorativo ensamblado, el patrón de colores se encuentra situado en el papel impregnado de resina en la cara opuesto a la cara enfrentada a la capa central.

10 Antes de imprimir un patrón de colores, o al menos una parte del mismo, hay que dotar al papel de resina. Esta medida mejora la estabilidad del papel. En tales casos, al menos una parte de la expansión o de la contracción debida al aporte de resina tiene lugar antes de la impresión por inyección de tinta. Preferiblemente, el papel dotado de resina se seca antes de la impresión por inyección de tinta, por ejemplo, hasta que tenga una humedad residual de un 10% o menos. En este caso, se neutraliza la parte más importante de la expansión o de la contracción del papel. La ventaja de contar con esta estabilidad dimensional se observa especialmente en aquellos casos, tal como en el de la invención divulgada en el documento **EP 1290290 A** (FLOORING IND), en los que se desea que haya una correspondencia entre el relieve y la decoración impresa.

15 Un panel decorativo, tal como un panel para suelos, tiene una capa decorativa en una cara de la capa central y una capa compensadora en la otra cara de la capa central. No obstante, se puede aplicar una capa decorativa en ambas caras de la capa central. Esto es especialmente deseable en el caso de paneles laminados para mobiliario. En un caso así, también se aplica preferiblemente una capa protectora sobre ambas capas decorativas que hay presentes en ambas caras de la capa central.

Patrones de colores

25 Un patrón de colores se obtiene mediante la eyección y el secado de una o más tintas de inyección acuosas de un conjunto de tintas de inyección acuosas sobre el sustrato.

El patrón de colores representa preferiblemente menos de 6 g/m<sup>2</sup> de la tinta en peso seco.

30 No existe restricción alguna en cuanto al contenido del patrón de colores. El patrón de colores también puede contener información en forma de texto, flechas, logotipos y similares. La ventaja de la impresión por inyección de tinta es que tal información puede imprimirse a bajo volumen sin coste adicional, al contrario de lo que ocurre con la impresión por huecograbado.

35 En una realización preferida, el patrón de colores es una reproducción de madera o una reproducción de piedra, pero también puede ser un patrón creativo o de fantasía, tal como un mapa del mundo antiguo o un patrón geométrico, o incluso un único color para crear, por ejemplo, un suelo formado por baldosas rojas y negras o una puerta de mueble de un solo color.

40 Una ventaja de imprimir un patrón de colores de madera es que puede fabricarse un suelo que imite, además de la madera de roble, de pino o de haya, una madera muy cara, tal como la del castaño negro, que normalmente sería difícil de encontrar para decorar hogares.

45 Una ventaja de imprimir un patrón de colores de piedra es que puede fabricarse un suelo que sea una imitación exacta de un suelo de piedra pero que no dé frío al andarse descalzo sobre él.

Capas protectoras

50 Preferiblemente, después de la impresión se aplica una capa de resina adicional –una capa protectora– sobre el patrón impreso, por ejemplo, a modo de revestimiento superior (*overlay*), es decir un soporte dotado de resina, o un recubrimiento líquido, preferentemente mientras se esté extendiendo la capa decorativa sobre el sustrato, ya sea sin apretar o conectada o adherida ya al mismo.

55 En una realización preferida, el soporte del revestimiento superior es un papel impregnado de una resina térmicamente curable que se vuelve transparente o traslúcida tras prensarlo en caliente durante un proceso DPL.

En el documento **US 2009208646** (DEKOR-KUNSTSTOFFE) se describe un método preferido para fabricar un revestimiento superior así.

60 El recubrimiento líquido incluye preferiblemente una resina térmicamente curable, pero también puede ser otro tipo de líquido, tal como un barniz curable por radiación UV o mediante un haz de electrones.

En una realización particularmente preferida, el recubrimiento líquido incluye una resina de melamina y partículas duras, tales como de corindón.

65 La capa protectora preferentemente es la capa más exterior, pero en otra realización puede aplicarse sobre la capa protectora una capa superficial termoplástica o elastomérica, preferiblemente de un material termoplástico o

elastomérico puro. En este último caso, también se aplica preferiblemente un material termoplástico o elastomérico sobre la otra cara de la capa central.

5 En los documentos **DE 19725289** C (ITT MFG ENTERPRISES ) y **US 3173804** (RENKL PAIDIWERK) se dan ejemplos de recubrimientos líquidos de melamina.

10 El recubrimiento líquido puede contener partículas duras, preferiblemente partículas duras transparentes. En los documentos **US 2011300372** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES) y **US 8410209** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES) se divulgan recubrimientos líquidos adecuados para proteger contra el desgaste que contienen partículas duras y métodos de fabricación de una capa protectora así.

15 La transparencia y también el color de la capa protectora pueden controlarse mediante las partículas duras, cuando comprenden una o una pluralidad de óxidos, nitruros de óxido o una mezcla de óxidos del grupo formado por los elementos Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Zn, Al, Si, Ti, Nb, La, Y, Ce y B.

La cantidad total de partículas duras y de partículas de material sólido transparentes oscila normalmente entre un 5% en volumen y un 70% en volumen con respecto al volumen total del recubrimiento líquido. La cantidad total de partículas duras se encuentra entre 1 g/m<sup>2</sup> y 100 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente, entre 2 g/m<sup>2</sup> y 50 g/m<sup>2</sup>.

20 Si la capa protectora incluye un papel como lámina de soporte para la resina térmicamente curable, entonces las partículas duras, tales como partículas de óxido de aluminio, se incorporan preferiblemente en o sobre el papel. Entre las partículas duras preferidas se encuentran partículas cerámicas o minerales escogidas del grupo formado por el óxido de aluminio, el carburo de silicio, el óxido de silicio, el nitruro de tungsteno, el carburo de boro y el dióxido de titanio, o de cualquier otro óxido metálico, carburo metálico, nitruro metálico o carbonitruro metálico. Las partículas duras más preferidas son las de corindón y las de las cerámicas denominadas de SiAlON. En principio puede utilizarse una variedad de partículas. Naturalmente, también puede aplicarse cualquier mezcla de las partículas duras anteriormente mencionadas.

30 En una realización alternativa de una capa protectora que incluye un papel como lámina de soporte para la resina térmicamente curable, la impresión por inyección de tinta se realiza sobre el papel impregnado de resina térmicamente curable de la capa protectora. El otro sustrato de papel, que incluye un agente blanqueador, tal como el óxido de titanio, puede entonces usarse simplemente para enmascarar los defectos superficiales de la capa central.

35 La cantidad de partículas duras presentes en la capa protectora puede determinarse en función de la resistencia al desgaste deseada, preferiblemente mediante un ensayo denominado de Taber, tal como se define en la norma EN 13329 y se divulga además en los documentos **WO 2013/050910** A (UNILIN) y **US 8410209** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES).

40 Se prefieren partículas duras que tengan un tamaño medio de partícula de entre 1 y 200 µm. Preferiblemente se aplica una cantidad de entre 1 y 40 g/m<sup>2</sup> de tales partículas sobre el patrón impreso. Una cantidad inferior a 20 g/m<sup>2</sup> puede bastar para calidades más bajas.

45 Si la capa protectora incluye un papel, entonces éste tiene preferentemente un gramaje de papel de entre 10 y 50 g/m<sup>2</sup>. Un papel de este tipo se denomina a menudo revestimiento superior (*overlay*), los cuales son empleados habitualmente en los paneles laminados. En el documento **WO 2007/144718** (FLOORING IND) se dan a conocer métodos preferidos de fabricación de un revestimiento superior así.

50 Preferiblemente, el paso de proporcionar la capa protectora de resina térmicamente curable sobre el patrón impreso conlleva un tratamiento en prensa. Preferiblemente, en el tratamiento en prensa se aplica una temperatura superior a 150 °C, más preferiblemente, de entre 180 y 220 °C, y una presión de más de 20 bar, más preferiblemente, de entre 35 y 40 bar.

55 En una realización muy preferida, el panel decorativo se fabrica mediante dos tratamientos en prensa porque dan lugar a una resistencia a la abrasión extremadamente elevada. De hecho, durante el primer tratamiento en prensa, las capas inmediatamente subyacentes a la capa protectora resistente al desgaste se curan sustancial o completamente. Por lo tanto, se evita que las partículas duras comprendidas en la capa protectora resistente al desgaste sean empujadas hacia abajo en relación con la zona superior del panel para suelos, al interior del patrón de colores o debajo del patrón de colores, y éstas permanecen en la zona donde son más eficaces, concreta y esencialmente, encima del patrón de colores. Esto permite alcanzar un punto de desgaste inicial según el ensayo de Taber definido en la norma EN 13329 de más de 10000 tandas, mientras que en un tratamiento en prensa de capas de la misma composición sólo se llegó a poco más de 4000 tandas. Resulta evidente que el uso de dos tratamientos en prensa tal y como se ha definido anteriormente da lugar a un uso más eficaz de las partículas duras disponibles. Una ventaja alternativa del uso de al menos dos tratamientos en prensa reside en el hecho de que, si el producto se prensa dos veces, se puede obtener una tasa de desgaste similar a la del caso en el que se utiliza un solo tratamiento en prensa utilizando menos partículas duras. La disminución de la cantidad de partículas duras es

interesante, puesto que las partículas duras tienden a reducir la transparencia de la capa protectora resistente al desgaste, lo cual no es deseable. También resulta posible trabajar con partículas duras de diámetro más pequeño, por ejemplo, partículas que tengan un diámetro medio de partícula de 15 µm o menos, o incluso de 5 µm o menos.

5 Capas compensadoras

El objeto principal de la(las) capa(s) compensadora(s) es compensar las fuerzas de tracción ejercidas por las capas que hay sobre la cara opuesta de la capa central, de manera que se obtenga un panel decorativo que sea fundamentalmente plano. Una capa compensadora de este tipo es, preferentemente, una capa de resina térmicamente curable que comprende una o más capas de soporte, tales como láminas de papel.

Tal y como ya se ha explicado en el caso de un panel para mobiliario, la(las) capa(s) compensadora(s) puede(n) ser una capa decorativa complementada opcionalmente por una capa protectora.

En vez de una o más capas compensadoras transparentes, también puede utilizarse una capa compensadora opaca que le dé al panel decorativo un aspecto más atractivo gracias al enmascaramiento de las irregularidades superficiales. Adicionalmente, la capa compensadora puede contener información gráfica o textual, tal como un logotipo o información textual de una empresa.

20 Métodos de fabricación de superficies decorativas

Un método de fabricación de una superficie decorativa incluye el método de impresión por inyección de tinta que se ha descrito anteriormente.

En una realización preferida, el método de fabricación de una superficie decorativa comprende el paso de prensar en caliente al menos la capa central y la capa decorativa, que incluye un patrón de colores y un papel dotado de resina térmicamente curable. Preferiblemente, el método de impresión por inyección de tinta es parte de un proceso DPL, en el que la capa decorativa es incorporada a una pila a prensar junto con la capa central y la capa protectora y, preferiblemente, también una capa compensadora. Por supuesto, no se excluye que el método de la invención pueda formar parte de un proceso de laminación compacto (CPL, según sus siglas en inglés) o de laminación a alta presión (HPL, según sus siglas en inglés) en el que la capa decorativa se preme en caliente al menos junto con una pluralidad de capas centrales de papel impregnadas de resina, por ejemplo, de papel denominado de estraza, para formar un sustrato debajo de la capa decorativa, y en el que la capa laminada prensada y curada obtenida, o tablero laminado, se pegue, en el caso de un proceso HPL, a otro sustrato, tal como un tablero de partículas o un tablero de aglomerado de media o de alta densidad.

En una realización preferida, una capa protectora que contiene una resina térmicamente curable se aplica sobre el patrón de colores impreso por inyección de tinta, en la que la resina térmicamente curable puede ser una resina térmicamente curable de color para reducir la cantidad de tinta de inyección que hay que imprimir.

El método de fabricación de una superficie decorativa incluye preferiblemente proporcionar un relieve en al menos la capa protectora, más preferiblemente, por medio de una estampadora de ciclo corto. El estampado tiene lugar preferentemente al mismo tiempo que se prensan juntas la capa central, la capa decorativa y la capa protectora y, preferentemente, también una o más capas compensadoras. El relieve en la capa protectora corresponde preferiblemente al patrón de colores.

Preferiblemente, el relieve comprende partes que se han estampado a una profundidad de más de 0,5 mm, o hasta de más de 1 mm, con respecto a una superficie superior general del panel decorativo. Los estampados pueden extenderse hacia el interior de la capa decorativa.

La capa compensadora de un panel decorativo es preferentemente plana. No obstante, puede aplicarse un relieve en la(las) capa(s) compensadora(s) para mejorar el pegado de los paneles y / o para obtener una mejor resistencia al deslizamiento y / o para mejorar, es decir, reducir, la generación de o propagación del sonido.

Debería quedar claro que el uso de más de un tratamiento en prensa también es ventajoso para fabricar superficies decorativas. Tal técnica podría utilizarse en la fabricación de cualquier panel que comprenda, por una parte, una capa protectora resistente al desgaste sobre la base de un material sintético térmicamente curable, posiblemente una lámina de soporte tal como un papel, y partículas duras y, por la otra, una o más capas subyacentes a la capa protectora resistente al desgaste sobre la base de un material sintético térmicamente curable. Las capas subyacentes pueden comprender una capa decorativa, tal como un papel impreso por inyección de tinta dotado de una resina térmicamente curable. Como capa central, tal panel puede comprender básicamente un material de tablero de una densidad de más de 500 Kg/m<sup>3</sup>, tal como un material para tableros de media o de alta densidad. La fabricación de paneles mediante una pluralidad de tratamientos en prensa se pone en práctica preferiblemente con los llamados paneles laminados por presión directa (DPL, según sus siglas en inglés). En este último caso, durante un primer tratamiento en prensa al menos la capa decorativa dotada de resina térmicamente curable se cura y sujeta al material nuclear, preferiblemente un material para tableros de media o de alta densidad, gracias a lo cual se

obtiene un todo formado por al menos la capa decorativa y el material de tablero y, posiblemente, una capa compensadora en la cara del tablero opuesta a la capa decorativa. Durante un segundo tratamiento en prensa, la capa antidesgaste se cura y se sujeta al todo obtenido.

5 En otra realización, el método de fabricación de una superficie decorativa emplea el método de impresión por inyección de tinta según la presente invención en combinación con la metodología divulgada en el documento **US 2011008624** (FLOORING IND), en la que la capa protectora incluye una sustancia que se endurece bajo la influencia de la luz ultravioleta o de haces de electrones.

10 En una realización muy preferida, el método de fabricación de una superficie decorativa incluye los siguientes pasos: 1) impregnar un papel con una resina térmicamente curable, 2) imprimir por inyección de tinta, tal y como se ha descrito anteriormente, un patrón de colores sobre el sustrato de papel, el cual tiene opcionalmente una capa receptora de tinta, para producir una capa decorativa, y 3) aplicar la capa decorativa y una capa protectora, que incluye un papel impregnado de resina térmicamente curable, sobre una capa central basada en la madera por medio de un ciclo corto de estampado y, opcionalmente, crear al mismo tiempo un relieve al menos en la capa protectora.

15 La resina térmicamente curable empleada en los pasos 1) y / o 3) es preferiblemente una resina o una combinación de resinas seleccionada(s) del grupo formado por una resina de melamina, una resina de urea, una dispersión de acrilato, una dispersión de copolímero de acrilato y resinas de poliéster, pero es preferiblemente una resina de melamina. El núcleo basado en la madera utilizado en el paso 3) es preferiblemente un aglomerado de media o de alta densidad.

20 En una realización aún más preferida, la capa decorativa y la capa protectora se aplican sobre una capa central basada en la madera por medio de una estampadora de ciclo corto y, al mismo tiempo, se crea un relieve al menos en la capa protectora.

#### Dispositivos de impresión por inyección de tinta

25 Dichas una o más tintas de inyección acuosas pueden eyectarse mediante uno o más cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre un sustrato que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

30 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 procedimiento de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo.

35 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 pasada única", 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 pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie del sustrato se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

#### **Ejemplos**

##### 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). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

60 **PR254** es la abreviatura empleada para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.

**Edaplan** es una abreviatura empleada para Edaplan™ 482, un dispersante polimérico de MUNZING.

**PEG 200** es un polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 200 de CLARIANT.

65 **PEG 400** es un polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 400 de CLARIANT.

**PEG 600** es un polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de entre 570 y 630 g/mol de CALDIC BELGIUM

nv.

**TEA** es trietanolamina.

**Syloid™ 72** es una sílice amorfa sintética que aparece como un polvo blanco libre comercializada por GRACE.

5 **PVA-sol** es una solución al 7,5% en peso de un polímero de alcohol polivinílico Erkol™ W48/20 comercializada por ERKOL.

**Zonyl™ FS-62** es un producto de reacción (ácido peroxiacético/de tiocianato gama-omega-perfluoro-C8-10-alquilo) de Dupont.

**Zonyl™ FSA** es una solución al 25% de tiopropionato de alquilo perfluorado de litio en isopropanol y agua con CASRN65530-69-0 de Dupont.

10 **Zonyl™ FS-610** es una solución al 22% de un tensioactivo fluorado de fosfato aniónico en agua de Dupont.

**Zonyl™ FSN100** es un tensioactivo fluorado no iónico, etoxilado y soluble en agua con 65545-80-4 de Dupont.

**DDS** es un tensioactivo de sulfonato de alquilo y arilo con CASRN25155-30-0 obtenido de Sigma-Aldrich.

**Tegotwin™ 4000** es un tensioactivo Gemini basado en un siloxano de Evonik.

**TIVIDA™ FL2500** es una solución de 30-35% de un tensioactivo fluorado aniónico en 1-metoxi-2-propanol de Merck.

15 **MH** es un papel decorativo tipo que está impregnado con una solución de resina de melamina y recubierto con una capa receptora de tinta de sílice en PVA. La sílice es Syloid 72 de Grace y está presente en una cantidad de 4 g/m<sup>2</sup>, y el PVA es CELVOL SP W48/20 de Celanese y está presente en una cantidad de 1 g/m<sup>2</sup>.

Métodos de medición

20

1. Tensión superficial

La tensión superficial estática de las tintas de inyección acuosas se midió usando un tensiómetro KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25°C tras 60 segundos.

25

2. Viscosidad

La viscosidad de una tinta de inyección se midió usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ a una temperatura de 32°C y una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

30

3. Adhesión

La adhesión se evalúa por una prueba de corte cruzado de acuerdo con la norma ISO2409:1992 (E) Paints. *International standard*. 1992-08-15, usando un Braive No. 1536 Cross Cut Tester de BRAIVE INSTRUMENTS con una separación de 1 mm entre los cortes y con un peso de 600 g, en combinación con una cinta de tipo Tesatape™ 4104 PVC. La evaluación se realizó de acuerdo con los valores de clasificación descritos en la Tabla 2.

35

**Tabla 2**

Valor de evaluación	Observación
0	Los bordes de los cortes son completamente lisos, ninguno de los cuadrados del enrejado formado por los cortes se ha desconchado (= adhesión perfecta).
1	Pequeñas escamas se han desconchado en las intersecciones de los cortes, un área de corte cruzado no superior al 5% está afectada.
2	Escamas se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes y/o en las intersecciones de los cortes. Un área de corte cruzado superior al 5%, pero no significativamente mayor que el 15%, está afectada.
3	Escamas se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes, en partes o totalmente, en cintas grandes, y/o se ha astillado (escamas), en partes o totalmente, en diferentes partes de los cuadrados. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 15%, pero no significativamente mayor que el 35%, está afectada.
4	Escamas se han desconchado del revestimiento a lo largo de los bordes de los cortes en cintas grandes, y/o algunos de los cuadrados se han desprendido parcialmente o totalmente. Un área de corte cruzado significativamente mayor que el 35%, pero no significativamente mayor que el 65%, está afectada.
5	Cualquier grado de desconchado que no puede clasificarse según la

	clasificación 4.
--	------------------

4. Formación de espuma

5 Se midió la formación de espuma introduciendo las formulaciones de tinta en un tubo de ensayo, seguido de 20 s de agitación vigorosa y 10 s de reposo. Se midió en centímetros la altura de la columna de espuma que quedó encima de la tinta dentro el tubo de ensayo.

10 Se consideró que un valor de 1,5 cm era demasiado grande como para permitir la introducción segura de una formulación de tinta de este tipo en un dispositivo y un cabezal de impresión por inyección de tinta (suministro de tinta, etc.), ya que podrían formarse fácilmente burbujas de gas que entorpecerían el proceso de impresión por inyección de tinta.

**Ejemplo 1**

15 Con este ejemplo se ilustra el uso de tintas de inyección acuosas para fabricar laminados decorativos para suelos.

Preparación de tintas de inyección

20 Se preparó una dispersión de pigmento acuosa concentrada DIS-1 mezclando una composición según la Tabla 3 durante 30 minutos utilizando una mezcladora de tipo Disperlux™ Yellow.

**Tabla 3**

Componente	Concentración (% en peso)
PR254	15,00
Edaplan	15,00
Agua	para obtener 100,00% en peso

25 A continuación se molió la dispersión de pigmento acuosa concentrada utilizando un molino Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,04 mm de tipo YZ™ Grinding Media disponible en TOSOH Corp.). El hasta se llenó hasta la mitad de su volumen con las perlas de trituración y luego se molió la dispersión durante 3 horas a una tasa de flujo de 200 ml/min. y una velocidad de rotación de 15 m/s. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión de pigmento acuosa concentrada DIS-1 sirvió como base para la preparación de las tintas de inyección.

35 Cada una de las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-8 y de las tintas de inyección de la presente invención INV-1 y INV-2 se preparó de la misma manera diluyendo la dispersión de pigmento concentrada DIS-1 con los otros ingredientes de tinta según la Tabla 4 y la Tabla 5 cuya cantidad es expresada en % en peso con respecto al peso total de la tinta. El componente TEA se utilizó para obtener un pH de entre 8 y 9. Se añadió agua para completar la tinta hasta obtener la concentración de pigmento deseada.

**Tabla 4**

% en peso del ingrediente de tinta	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5
DIS-1	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
1,2-hexanodiol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Glicerina	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG200	33,00	33,00	33,00	33,00	33,00
Trietanolamina	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Zonyl™ FS-62	---	2,00	---	---	---
Zonyl™ FSA	---	---	0,50	---	---
Zonyl™ FS-610	---	---	---	0,50	---
DDS	---	---	---	---	0,10
Agua	25,83	23,83	25,33	25,33	25,73

Tabla 5

% en peso del ingrediente de tinta	COMP-6	COMP-7	COMP-8	INV-1	INV-2
DIS-1	18,00	18,00	18,00	18,00	18,00
1,2-hexanodiol	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Glicerina	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG200	33,00	---	---	33,00	33,00
PEG400	---	33,00	---	---	---
PEG600	---	---	33,00	---	---
Trietanolamina	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
Tegotwin™ 4000	2,00	---	---	---	---
TIVIDA™ FL2500	---	0,38	0,38	0,38	---
Zonyl™ FSN100	---	---	---	---	0,50
Agua	23,83	25,45	25,45	25,45	25,33

5 Preparación de la capa receptora de tinta

Se preparó una solución de recubrimiento AL-1 utilizando los componentes según la Tabla 6. El pigmento inorgánico Syloid™ 72 se dispersó durante 30 minutos utilizando una mezcladora Disperlux™ en PVA-sol. A la dispersión se le añadió amoníaco para subir el pH por encima de 8,0. El pH se midió a 25 °C.

10

Tabla 6

g de componente	AL-1
PVA-sol	26,67
Syloid™ 72	8,00
Amoníaco	0,29
Agua	65,04
pH	8,4

Se impregnó un papel poroso de 80 g/m<sup>2</sup> empleado para la impresión de decoraciones con una solución acuosa que contenía un 60% en peso de una resina basada en melamina-formaldehído que tenía una proporción de formaldehído a melamina de 1,7 y se secó hasta que su humedad residual fue de aproximadamente 8 g/m<sup>2</sup>.

15

Al papel impregnado se le aplicó una capa receptora de tinta por medio de una barra aplicadora hasta alcanzar un espesor de capa en húmedo de 40 µm y se secó en un horno durante 1 min a 125 °C.

20

20 Evaluación y resultados

Se obtuvieron capas decorativas mediante la impresión de una imagen técnica sobre la capa receptora de tinta utilizando las tintas de inyección acuosas de la Tabla 4 y la Tabla 5 y un cabezal de impresión Ricoh™ Gen 5 a una temperatura de cabezal de 32 °C a 600 ppp. Las muestras impresas se secaron durante 30 min a 50 °C.

25

Se creó un conjunto como el mostrado en la Figura 3, en el que la capa decorativa preparada se interpuso entre un núcleo de tablero de fibras de alta densidad y una capa protectora de papel impregnado de resina de melamina-formaldehído sin imprimir que contenía óxido de aluminio para darle durabilidad. A continuación, el conjunto se prensó térmicamente durante 20 s a 195 °C hasta formar un laminado mediante un proceso DPL con unos ajustes de 138 bar y 50 Kg/cm<sup>2</sup>.

30

Se estudió la adhesión de los laminados para suelos resultantes. Se determinaron la viscosidad, la tensión superficial y la formación de espuma de las tintas de inyección comparativas COMP-1 a COMP-8 y de las tintas de inyección de la presente invención INV-1 e INV-2. Todos los resultados se muestran en la Tabla 7.

35

Tabla 7

Tinta de inyección	Viscosidad (mPa.s)	Tensión superficial (mN.m)	Adhesión	Formación de espuma (cm)
COMP-1	10	34	1	0,8
COMP-2	10	33	4	1,0
COMP-3	10	21	2	1,8
COMP-4	10	19	3	0,6
COMP-5	10	32	2	0,9
COMP-6	10	21	3	0,4
COMP-7	14	22	3	0,8
COMP-8	17	23	2	0,7
INV-1	10	21	2	1,2
INV-2	10	24	1	0,6

- 5 Debería quedar claro a partir de la Tabla 7 que sólo las tintas de inyección de la presente invención INV-1 y INV-2 fueron capaces de manifestar simultáneamente la viscosidad, la tensión superficial, la adhesión y la formación de espuma deseadas.

#### Lista de números de referencia

10

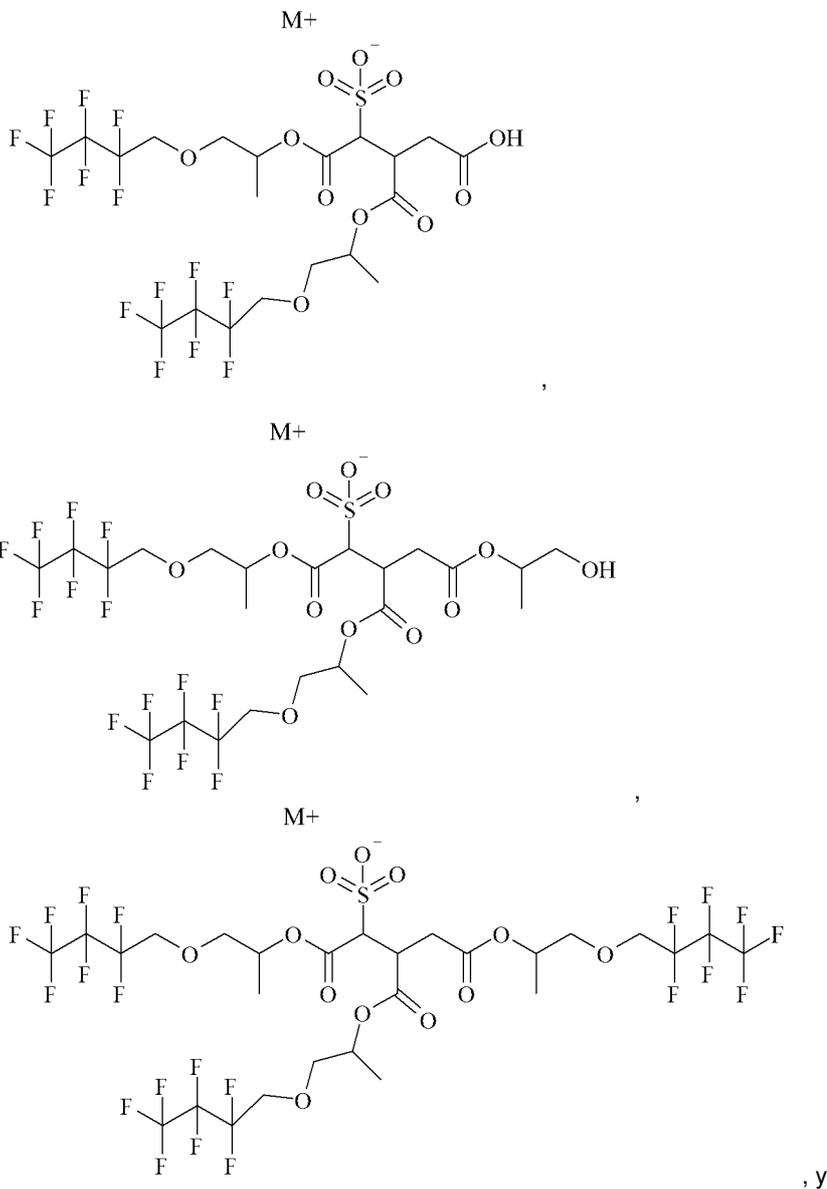
Tabla 8

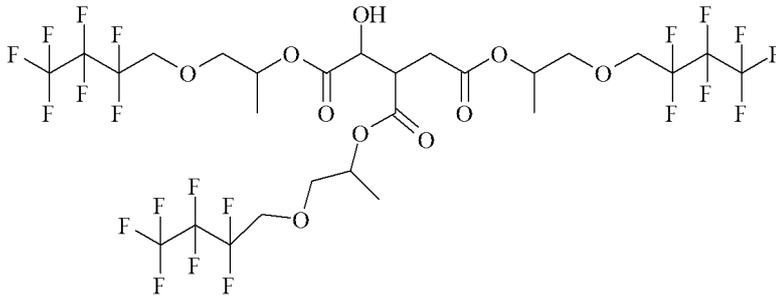
11	Fabricante de papel
12	Rollo de papel
13	Impresor de decoraciones
14	Impresión por huecograbado
15	Impresión por inyección de tinta
16	Rollo de papel decorado
17	Almacén
18	Impregnación
19	Corte al tamaño deseado
20	Fabricante de laminados para suelos
21	Laminado para suelos
30	Panel decorativo
31	Capa central
32	Ranura
33	Lengüeta
34	Capa decorativa
35	Capa protectora
36	Capa compensadora

15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de una o más tintas de inyección acuosas para la fabricación de un laminado decorativo, en el que las una o más tintas de inyección acuosas contienen:
- 10 a) un pigmento de color,  
 b) un tensioactivo fluorado alcoxilado,  
 c) un oligómero etoxilado que tiene un peso molecular medio inferior a 400,  
 teniendo las una o más tintas de inyección acuosas una tensión superficial estática a 25°C de no más de 28 mN.m y una viscosidad de entre 5 y 12 mPa.s a 32°C a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.
- 15 2. Uso según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo fluorado alcoxilado es un tensioactivo fluorado alcoxilado que contiene un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que el tensioactivo fluorado alcoxilado es un tensioactivo fluorado propoxilado.
- 20 4. Uso según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo fluorado alcoxilado se selecciona del grupo que consta de





5. 5      5      10      15      20      25      30
  5.    15      10      5      15      20      25      30
  6.    15      10      5      15      20      25      30
  7.    15      10      5      15      20      25      30
  8.    15      10      5      15      20      25      30
  9.    15      10      5      15      20      25      30
  10.   15      10      5      15      20      25      30
  11.   15      10      5      15      20      25      30
  12.   15      10      5      15      20      25      30
  13.   15      10      5      15      20      25      30
  14.   15      10      5      15      20      25      30
  15.   15      10      5      15      20      25      30
5.    15      10      5      15      20      25      30
6.    15      10      5      15      20      25      30
7.    15      10      5      15      20      25      30
8.    15      10      5      15      20      25      30
9.    15      10      5      15      20      25      30
10.   15      10      5      15      20      25      30
11.   15      10      5      15      20      25      30
12.   15      10      5      15      20      25      30
13.   15      10      5      15      20      25      30
14.   15      10      5      15      20      25      30
15.   15      10      5      15      20      25      30
5.    15      10      5      15      20      25      30
6.    15      10      5      15      20      25      30
7.    15      10      5      15      20      25      30
8.    15      10      5      15      20      25      30
9.    15      10      5      15      20      25      30
10.   15      10      5      15      20      25      30
11.   15      10      5      15      20      25      30
12.   15      10      5      15      20      25      30
13.   15      10      5      15      20      25      30
14.   15      10      5      15      20      25      30
15.   15      10      5      15      20      25      30

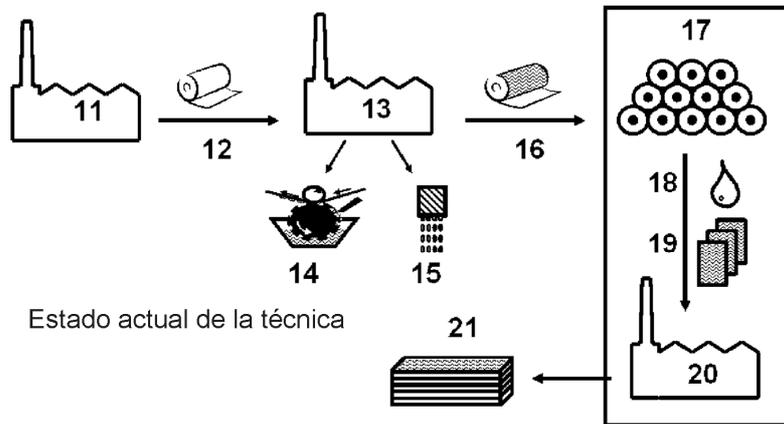


Fig. 1

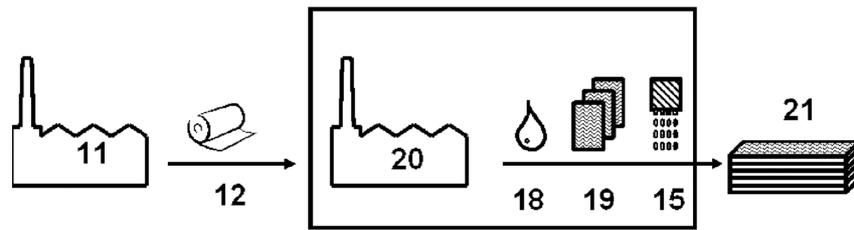


Fig. 2

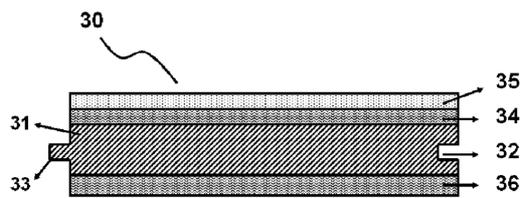


Fig. 3

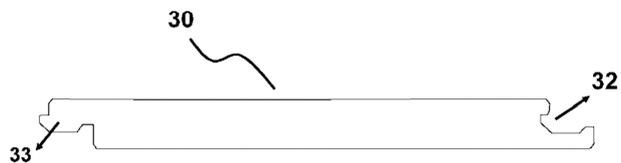


Fig. 4