

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 743 931**

(51) Int. Cl.:

B41M 5/00 (2006.01)
B41M 7/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B44C 5/04 (2006.01)
E04F 15/00 (2006.01)
B44C 1/10 (2006.01)
E04F 15/10 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2016 E 16191676 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3300916**

(54) Título: **Fabricación de superficies decorativas**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.02.2020

(73) Titular/es:

AGFA NV (50.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE y
UNILIN BVBA (50.0%)

(72) Inventor/es:

LENAERTS, JENS;
WILLEMS, NADINE y
VAN AERT, HUBERTUS

(74) Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 743 931 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**Fabricación de superficies decorativas**

- 5 **Campo de la invención**
- 10 La presente invención hace referencia a la fabricación de superficies decorativas, preferiblemente paneles decorativos o baldosas decorativas, mediante la tecnología de la impresión por inyección de tinta. La presente invención hace referencia, en particular, a paneles decorativos de PVC (cloruro polivinílico), también denominados baldosas vinílicas o tiras vinílicas. A menudo, también se emplean las siglas LVT (Luxurious Vinyl Tile) para referirse a dichas baldosas.
- 15 **Antecedentes de la invención**
- 20 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 gracias a su flexibilidad de uso, tal como para la impresión de datos variables para la realización de tiradas cortas y productos personalizados a bajo costo, y a su fiabilidad mejorada, que permite incorporarlas a líneas de producción.
- 25 En el documento **EP 2865527 A** (AGFA GRAPHICS) se divulga un método de fabricación de una superficie decorativa, que incluye los pasos de: a) impregnar un sustrato de papel con una resina termocurable, b) aplicar por chorro un patrón de colores con una o más tintas de inyección acuosas que incluyen un aglutinante de látex polimérico sobre el papel impregnado con resina termocurable, c) secar las una o más tintas de inyección acuosas y d) prensar en caliente el papel termocurable que lleva encima el patrón de colores para formar una superficie decorativa.
- 30 Un gran inconveniente de estos paneles decorativos basados en papel y en madera es su baja resistencia al agua, lo cual impide usarlos en baños y cocinas.
- 35 Una solución es utilizar una superficie decorativa resistente al agua de una sola pieza, por ejemplo, aplicar un rollo de PVC para suelos de una pared a otra. Sin embargo, como las paredes y las entradas de las habitaciones normalmente tienen múltiples esquinas y entrantes, la aplicación de un rollo de material para suelos tan grande requiere la intervención de trabajadores experimentados y sacar todos los muebles de la habitación.
- 40 Otra solución es resolver el problema de la resistencia al agua reemplazando las capas a base de papel y de madera en los paneles decorativos por capas poliméricas resistentes al agua. Por ejemplo, en el documento **WO 2011/077311 A** (FLOORING INDUSTRIES) se divultan paneles para suelos a base de polímeros de este tipo que utilizan polímeros como el cloruro polivinílico. Estos paneles poliméricos para suelos tienen estructuras de encaje que se encajan con paneles similares que tienen estructuras de encaje semejantes, lo cual permite a una persona montar fácilmente un recubrimiento de superficie de suelo sin utilizar pegamento. La capa decorativa de tales paneles para suelos se elabora imprimiendo por huecograbado tintas acuosas o basadas en disolventes que tengan una viscosidad relativamente alta sobre una lámina termoplástica de PVC.
- 45 Por lo general, las tintas de inyección tienen una viscosidad relativamente baja, lo cual da lugar a problemas de calidad de imagen, como, por ejemplo, el corrimiento, cuando se imprimen tintas de inyección acuosas o basadas en disolventes sobre una lámina termoplástica de PVC.
- 50 En la solicitud de patente **PCT/EP2016/060507** (AGFA & UNILIN), publicada como WO 2016/188743A1, estado actual de la técnica según el Art. 54(3) CPE, **se divulga un método** para fabricar superficies decorativas que comprende los pasos de a) imprimir por inyección de tinta (19) una imagen sobre una primera lámina termoplástica (12) utilizando una tinta de inyección pigmentada curable por radiación UV, b) aplicando una segunda lámina termoplástica (12) sobre la imagen impresa por inyección de tinta y c) prensar en caliente (20) las primera y segunda láminas termoplásticas hasta obtener un laminado decorativo, en el que la tinta de inyección pigmentada curable por radiación UV contiene una composición polimerizable que contiene entre el 30% en peso y el 70% en peso de compuestos polimerizables monofuncionales y entre el 30% en peso y el 70% en peso compuestos polimerizables polifuncionales, en el que el porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición polimerizable y en el que al menos una de las primera y segunda láminas termoplásticas es una lámina transparente. Los paneles decorativos de la invención presentan una buena adhesión y ausencia de agrietamiento. Sin embargo, las superficies muy curvas, por ejemplo, las de columnas, a veces requieren una mayor flexibilidad. Otro procedimiento convencional para la fabricación de superficies decorativas mediante la impresión por inyección de tinta se conoce por el documento EP2402154A1.
- 55 Por lo tanto, todavía hay necesidad de procedimientos mejorados para la fabricación de superficies decorativas utilizando la tecnología de inyección de tinta.
- 60
- 65

Resumen de la invención

- Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un procedimiento para la fabricación de superficies decorativas tal y como se define en la reivindicación 1.
- El uso de tintas de inyección pigmentadas curables por UV específicas en combinación con un copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo específico permitió obtener paneles decorativos con unas excelentes calidad de imagen y adhesión y una gran flexibilidad en los que no se produjo el agrietamiento de la impresión durante un estampado.
- Se simplificó mucho el proceso de fabricación, lo cual permite realizarlo totalmente en las instalaciones del fabricante de paneles decorativos.
- Una ventaja para el fabricante de paneles decorativos fue que podía eliminarse el gran inventario de paneles decorativos impresos por métodos no digitales, dado que se incorporó al proceso de fabricación una impresión por inyección de tinta curable por UV 'justo a tiempo'. Otra ventaja resultante fue que se hizo posible reaccionar mucho más rápidamente a las tendencias del mercado y que se eliminó el desperdicio de paneles decorativos, puesto que ya no había que pedir una cantidad mínima a una imprenta decorativa con mucha antelación.
- La impresión interna permite tener una gran variedad de productos y producir productos personalizados, por ejemplo, paneles decorativos que incluyan el logotipo de la empresa, todo ello sin sufrir sustanciosas penalizaciones económicas.
- Otra ventaja de la impresión por inyección de tinta consiste en que el proceso de fabricación pudo controlarse a tal nivel que, por ejemplo, un motivo de madera estampado esté perfectamente alineado con el patrón de colores de madera impreso por inyección de tinta.

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

30 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 poliméricos, en el que un fabricante de rollos de PVC (11) suministra un rollo de PVC (12) a un impresor de decoraciones (13) que utiliza una impresión por huecograbado (14) para entregar un rollo de PVC decorativo (15) a un almacén (16) de un fabricante de paneles para suelos (18). El fabricante de rollos de PVC (11) también entrega rollos de PVC (12) a un almacén (17) del fabricante de paneles para suelos (18), el cual forma un conjunto de capas a partir del rollo de PVC (12), el rollo de PVC decorativo (15) y una capa base (21) que, tras prensarse en caliente (20) para formar una unidad individual, se corta para formar paneles decorativos (22) que se reúnen para formar un conjunto de paneles decorativos (23) listo para venderse.
- En la **Figura 2** se muestra un proceso de producción para la fabricación de paneles decorativos poliméricos, en el que un fabricante de rollos de PVC (11) suministra rollos de PVC (12) a un almacén (15) de un fabricante de paneles para suelos (18), el cual prepara un rollo de PVC decorativo (15) imprimiendo por inyección de tinta (19) sobre un rollo de PVC (12). El fabricante de paneles para suelos (11) luego forma un conjunto de capas a partir del rollo de PVC (12), el rollo de PVC decorativo (15) y una capa base (21) que, tras prensarse en caliente (20) para formar una unidad individual, se corta para formar paneles decorativos (22) que se reúnen para formar un conjunto de paneles decorativos (23) listo para venderse.
- En la **Figura 3** se muestra una sección transversal de un panel decorativo (22) que incluye una capa base (35) con una lengüeta (31) y una ranura (32), la cual se ha laminado en su cara superior mediante una lámina termoplástica transparente o opaca (34) y una lámina termoplástica transparente (33).

Descripción detallada**55 Definiciones**

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

- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆.
- 65 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C₂ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C₂ a C₆.

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₇ a C₂₀ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

15 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.

20 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.

25 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo 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.-butil, éster, amida, éter, tioéster, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

30 Procedimientos de fabricación de superficies decorativas

Un procedimiento de fabricación de superficies decorativas comprende, en el orden indicado, los pasos de:

35 a) imprimir por inyección de tinta (19) una imagen sobre una primera lámina termoplástica (12) aplicando por chorro y curando por radiación UV una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres sobre la primera lámina termoplástica (12), b) aplicando sobre la imagen impresa por inyección de tinta una segunda lámina termoplástica (12) que lleva encima una capa che contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico, estando dicha capa enfrentada a la imagen impresa por inyección de tinta sobre la primera lámina termoplástica, y c) prensar en caliente (20) las primera y segunda láminas termoplásticas en un laminado decorativo, en el que al menos una de las primera y segunda láminas termoplásticas es una lámina termoplástica transparente, y en el que dichas una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres contienen una composición polimerizable que contiene entre el 30% en peso y el 90% en peso de uno o más compuestos que comprenden un grupo polimerizable etilénicamente insaturado, entre el 10% en peso y el 70% en peso de uno o más compuestos que comprenden dos grupos polimerizables etilénicamente insaturados y entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más compuestos que comprenden tres o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

50 En una realización más preferida, el procedimiento anteriormente mencionado incluye un paso d) de cortar el laminado para formar un panel decorativo (22). El procedimiento de la invención también puede utilizarse para fabricar superficies decorativas de una sola pieza (p. ej., rollos de vinilo), pero preferiblemente se emplea para fabricar paneles decorativos, ya que éstos no requieren la intervención de trabajadores experimentados para aplicarlos y sacar todos los muebles de una habitación.

55 Las láminas son termoplásticas, por lo que pueden fusionarse durante un prensado en caliente (20). Preferiblemente, el prensado en caliente se realiza precalentando las primera y segunda láminas termoplásticas, preferiblemente hasta una temperatura por encima de 130°C, más preferiblemente de entre 140 y 170°C, y luego utilizando preferiblemente una prensa enfriada para fusionarlos hasta formar un laminado decorativo. Alternativamente, la prensa que contiene las primera y segunda láminas termoplásticas puede calentarse hasta una temperatura superior a 130°C, tras lo cual la prensa se enfriá para que las primera y segunda láminas termoplásticas se fusionen hasta formar un laminado decorativo. La presión empleada en ambos procedimientos es preferiblemente superior a 10 bar, más preferiblemente de entre 15 y 40 bar.

65 Las láminas termoplásticas se seleccionan preferiblemente de los grupos que constan de cloruro de polivinilo (PVC), poliolefinas como el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), poliamidas (PA), poliuretano (PU), poliestireno (PS),

acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polimetilmetacrilato (PMMA), policarbonato (PC), tereftalato de polietileno (PET), polietereteracetona (PEEK) o mezclas o copolímeros de los mismos.

- 5 En una realización preferida, las primera y segunda láminas termoplásticas son láminas de cloruro de polivinilo. Las láminas de cloruro de polivinilo son preferiblemente del tipo rígido que incluye menos del 10% en peso de un plastificante, más preferiblemente estas láminas de PVC contienen entre el 0% en peso y el 5% en peso de un plastificante. El plastificante puede ser un plastificante de ftalato, pero es preferiblemente un plastificante sin ftalato por razones de salud
- 10 Entre los plastificantes sin ftalato preferidos se incluyen el diisononilciclohexano-1,2-dicarboxilato (DINCH), el dibenzoato de dipropilenglicol (DGD), el dibenzoato de dietilenglicol (DEGD), el dibenzoato de trietilenglicol (TEGD), los monoglicerídos acetilados de aceite de ricino completamente hidrogenado (COMGHA), los ésteres de isosorbida, el bis-(2-ethylhexil)tereftalato y plastificantes basados en aceite vegetal como EcolibriumTM de DOW, y mezclas de los mismos.
- 15 En una realización preferida, la tinta de inyección pigmentada curable por radiación UV se cura mediante LED UV.

Superficies decorativas

- 20 A continuación se divulgará la invención para el caso de paneles decorativos, pero, a excepción de los perfiles de lengüeta y ranura, la invención es igualmente aplicable a una superficie decorativa de una sola pieza, tal como un rollo de vinilo.
- 25 Un panel decorativo (22) obtenido mediante el procedimiento según la presente invención incluye una imagen impresa por inyección de tinta entre dos láminas termoplásticas, siendo al menos una de estas dos láminas termoplásticas una lámina transparente. Una lámina transparente es necesaria para permitir la visión de la imagen impresa por inyección de tinta ya que esta se encuentra ubicada al interior del laminado decorativo.
- 30 En una realización preferida, el panel decorativo (22) incluye una imagen impresa por inyección de tinta sobre una primera lámina termoplástica (34) que es preferiblemente una lámina termoplástica opaca, mientras que la segunda lámina termoplástica (33) es transparente y lleva encima una capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico.
- 35 En una realización alternativa, el panel decorativo (22) incluye una imagen impresa por inyección de tinta sobre una primera lámina termoplástica (33) transparente, mientras que la segunda lámina termoplástica (34) es preferiblemente opaca y lleva encima una capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico.
- 40 La ventaja de tener una lámina termoplástica opaca es que se mejora la intensidad de los colores de la imagen impresa por inyección de tinta y se enmascara cualquier defecto e irregularidad de la capa base opcional, que no puede afectar a la calidad de imagen. Preferiblemente, la lámina termoplástica opaca es una lámina termoplástica opaca blanca, pero también puede ser una lámina termoplástica opaca amarillenta o pardusca para reducir el consumo de tinta durante la impresión por inyección de tinta.
- 45 En una realización más preferida, el panel decorativo (22) incluye una lengüeta (31) y una ranura (32) que le permiten acoplarse sin pegamento con paneles decorativos que comprenden una lengüeta y ranura similares. En una realización más preferida, la lengüeta (31) y la ranura (32) son parte de la capa base (35).
- 50 Los paneles decorativos que incluyen una lengüeta y una ranura con una forma especial (véase la Fig. 3) pueden encajarse entre sí por presión. La ventaja de esto es un fácil y rápido montaje de un suelo o una pared 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).
- 55 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).
- 60 Un panel decorativo, como un panel de suelo, comprende una única imagen impresa por inyección de tinta sobre lámina termoplástica. Sin embargo, también puede estar presente una imagen impresa por inyección de tinta en ambas caras de una capa base. Esto es especialmente deseable en el caso de paneles decorativos para mobiliario. En un caso así, las imágenes impresas por inyección de tinta están preferiblemente presentes entre dos láminas termoplásticas en ambas caras de la capa base.

- Los paneles decorativos pueden tener cualquier forma deseada, tal como cuadrada, rectangular u octogonal. Para aplicaciones para suelos, los paneles decorativos tienen preferiblemente forma de rectángulo de, por ejemplo, 18 cm x 140 cm y un espesor de 2 a 6 mm. Con un espesor que no supere los 6 mm se puede cubrir una gran área superficial de suelo y tener un peso total de paneles decorativos bastante reducido. El peso reducido aumenta la comodidad a la hora de instalar los paneles decorativos y redundar en un beneficio económico durante su transporte a almacenes en comparación con los paneles decorativos basados en madera, que son más pesados.
- 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 aproximadamente 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.
- 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.
- Los paneles decorativos pueden incluir además una capa fonoabsorbente. En el documento **US 8196366** (UNILIN) se divulga un ejemplo de tal capa fonoabsorbente.
- Primeras láminas termoplásticas**
- La primera lámina termoplástica incluye una lámina termoplástica y una imagen, normalmente un patrón de colores, impresa por inyección de tinta sobre la lámina.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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 y que sea fácilmente reemplazable pasado un tiempo para adaptarse a las nuevas tendencias.
- La primera lámina termoplástica tiene preferiblemente un espesor de al menos 80 µm. Cuando la imagen de inyección de tinta se imprime sobre una lámina termoplástica transparente utilizada como capa exterior protectora del laminado decorativo, su espesor es preferiblemente superior a 100 µm, más preferiblemente entre 200 y 700 µm. Lo más preferiblemente entre 300 y 500 µm.
- Cuando la primera lámina termoplástica se utiliza como capa exterior protectora del laminado decorativo, su superficie puede recubrirse de capas de acabado adicionales tal y como se describe más adelante para la segunda lámina termoplástica.
- Segundas láminas termoplásticas**
- La segunda lámina termoplástica lleva encima una capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico. Esta capa garantiza una óptima adhesión a la imagen impresa por inyección de tinta al tiempo que la flexibilidad puede maximizarse utilizando tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres que contienen elevadas cantidades de compuestos que comprenden un grupo polimerizable etílenicamente insaturado en la composición polimerizable de las tintas de inyección. Esta capa incluye preferiblemente un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico que contiene más del 80% en peso de cloruro de vinilo y entre el 1% en peso y el 15% en peso de alcohol vinílico con respecto al peso total del copolímero. Otra ventaja de la inclusión del alcohol vinílico en el copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo específico es que la capa no se vuelve pegajosa y la segunda lámina termoplástica puede almacenarse como un rollo sin que haya problemas de pegajosidad.
- Preferiblemente, la aplicación de la capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol

- vinílico se lleva a cabo mediante una técnica de recubrimiento como recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento en cascada y recubrimiento por cortina.
- 5 La capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico se aplica preferiblemente en un peso seco entre 1 y 10 g/m², más preferiblemente entre 2 y 7 g/m² y lo más preferiblemente entre 3 a 6 g/m². Un peso seco inferior a 1 g/m² no dio lugar a una buena adhesión, mientras que con un peso seco superior a 10 g/m² pudieron observarse de nuevo problemas de pegajosidad y de adherencia. Cuando se aplicó en un peso seco de entre 2 y 6 g/m² se obtuvo una calidad muy uniforme.
- 10 Una solución de recubrimiento del copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico se prepara preferiblemente utilizando un disolvente orgánico que tiene un punto de ebullición de no más de 95°C a presión normal. Esto permite un secado rápido, lo cual es especialmente necesario con una configuración con un proceso de impresión por inyección de tinta a pasada única. El disolvente orgánico para el copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico se selecciona preferiblemente de entre la metiletilceltona y el acetato de etilo para minimizar el riesgo de explosión.
- 15 La segunda lámina termoplástica se utiliza preferiblemente en el laminado decorativo como capa exterior, formando así una capa protectora transparente para la imagen visible obtenida por impresión por inyección de tinta. Sin embargo, se pueden aplicar capas de acabado adicionales sobre la capa protectora.
- 20 En una realización preferida, se aplica una capa antiestática sobre la capa protectora. Las técnicas para hacer que los paneles decorativos sean antiestáticos son de sobra conocidas en la técnica de los laminados decorativos, según lo demuestra el documento **EP 1567334 A** (FLOORING IND).
- 25 En una realización preferida particular, el panel decorativo comprende una capa de acabado de poliuretano sobre la capa protectora.
- 30 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 en la técnica de paneles para suelos, tal y como se divulga en, por ejemplo, los documentos **EP 1290290 A** (FLOORING IND), **US 2006144004** (UNILIN), **EP 1711353 A** (FLOORING IND) y **US 2010192793** (FLOORING IND).
- 35 Más preferiblemente, el relieve se forma apretando una plancha de estampado en relieve digital, un cilindro de estampado en relieve digital o una cinta de estampado en relieve digital contra la lámina termoplástica, formando así la capa protectora durante el prensado en caliente.
- 40 Una plancha de estampado en relieve digital es una plancha que comprende elevaciones que pueden utilizarse para formar un relieve sobre un panel decorativo apretando la plancha de estampado en relieve digital contra la capa protectora del panel decorativo o de los paneles decorativos anidados. Las elevaciones pueden ser gotitas de tinta de inyección curadas, aplicadas por chorro por un dispositivo de impresión por inyección de tinta, y más preferiblemente gotitas de tinta de inyección curadas por radiación UV. Preferiblemente, las elevaciones se forman mediante la impresión y el curado de gotitas de tinta de inyección encima de gotitas de tinta de inyección ya curadas o sometidas a un curado intermedio (*pin curing*). La plancha es, preferiblemente, rígida gracias al uso de un metal o un plástico duro.
- 45 Una alternativa a una plancha de estampado en relieve digital es un cilindro de estampado en relieve digital, el cual es un cilindro que comprende las elevaciones para formar un relieve sobre paneles decorativos apretando la plancha de estampado en relieve digital contra la capa protectora de los paneles decorativos haciendo girar aquéllo.
- 50 Una capa de acabado, preferiblemente una capa de acabado de poliuretano, puede incluir partículas duras, tales como corindón, para prevenir los arañazos sobre la superficie superior. La cantidad total de partículas duras se encuentra preferiblemente entre 1 g/m² y 100 g/m², preferiblemente entre 2 g/m² y 50 g/m².
- 55 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 silicio, el carburo 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.
- 60 La cantidad de partículas duras puede determinarse en función de la resistencia a los arañazos deseada.
- 65 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/m² de tales partículas sobre el patrón impreso. Una cantidad inferior a 20 g/m²

puede bastar para calidades más bajas.

La segunda lámina termoplástica tiene preferiblemente un espesor de al menos 80 µm. Cuando la segunda lámina termoplástica se utiliza como capa exterior protectora del laminado decorativo, su espesor es preferiblemente de más de 100 µm, más preferiblemente entre 200 y 700 µm y lo más preferiblemente entre 300 y 500 µm.

Capas base

En una realización preferida, el panel decorativo (22) incluye una capa base (35). La capa base aporta una rigidez suficiente al panel decorativo, de manera que, por ejemplo, un panel decorativo largo y rectangular no se rompa cuando se doble por su propio peso. Es por ello que la capa base preferiblemente se refuerza con fibras.

En una superficie decorativa (22), la capa base (21, 35) se une en el lado de la lámina termoplástica opaca de las primera y segunda láminas termoplásticas o se une en el lado de una lámina termoplástica transparente en caso de que tanto la primera como la segunda lámina termoplástica son láminas termoplásticas transparentes.

En una realización preferida, la capa base (35) incluye sustancialmente cloruro de polivinilo y fibras de refuerzo. Más preferiblemente, la capa base incluye sustancialmente cloruro de polivinilo y fibras de vidrio.

La capa base puede constar de dos láminas, preferiblemente láminas de cloruro de polivinilo, y una malla de fibra de vidrio interpuesta entre las dos láminas.

La capa base puede contener un mineral. Son particularmente adecuados en la presente invención el talco o el carbonato de calcio (creta), el óxido de aluminio e la sílice. La capa base puede incluir un retardante de llama.

La capa base puede también ser un denominado compuesto de madera y plástico (WPC) que contiene preferiblemente uno o más polímeros o copolímeros seleccionados del grupo que consta de polipropileno, polietileno y cloruro de polivinilo.

Tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres

El patrón de colores se imprime utilizando una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres que contienen una composición polimerizable que contiene:

entre el 30% en peso y el 90% en peso de uno o más compuestos que comprenden un grupo polimerizable etílenicamente insaturado, entre el 10% en peso y el 70% en peso de uno o más compuestos que comprenden dos grupos polimerizables etílenicamente insaturados, y entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más compuestos que comprenden tres o más grupos polimerizables etílenicamente insaturados, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

En una realización particularmente preferida, la cantidad de uno o más compuestos que comprenden un grupo polimerizable etílenicamente insaturado es superior al 72% en peso, más preferiblemente superior al 80% en peso, en el que el porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición polimerizable.

En una realización preferida, los compuestos polimerizables constan en más del 80% en peso, preferiblemente más del 90% en peso de acrilatos y N-vinillactamas opcionales, en el que el porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la composición polimerizable. Tales tintas de inyección presentan una elevada velocidad de curado y son especialmente útiles para el curado por un LED UV.

En la realización lo más preferida, las tintas de inyección no contienen agua o disolventes orgánicos que se han añadido intencionadamente, pero pueden contener una muy pequeña cantidad de agua, generalmente inferior al 5% en peso en relación con el peso total de la tinta. Esta agua no se añade intencionadamente, sino que entra en la formulación a través de otros componentes en forma de contaminación, como por ejemplo disolventes orgánicos polares. Las cantidades de agua superiores al 5% en peso tienden a hacer que las tintas de inyección sean inestables, por lo que el contenido de agua es preferiblemente inferior al 1% en peso en relación con el peso total de la tinta y lo más preferiblemente no hay contenido de agua alguno.

En una realización menos preferida, la tinta de inyección pigmentada curable por radiación UV contiene entre el 20% en peso y el 60% en peso de disolvente orgánico con respecto al peso total de la tinta de inyección. En un caso así, además del medio de curado por radiación UV, resulta necesario utilizar medios adicionales para evaporar el (los) disolvente(s).

Las tintas de inyección están compuestas en un conjunto de tintas de inyección que comprende 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 paneles para suelos.

- El conjunto de tintas de inyección puede también ampliarse con tintas adicionales como tinta marrón, magenta, roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (*gamut*) del conjunto de tintas. 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 pasada única de alto rendimiento a un coste aceptable.
- 5
- 10 Además de los compuestos polimerizables, las tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres incluyen uno o más fotoiniciadores, uno o más coiniciadores, uno o más inhibidores y uno o más tensioactivos en las cantidades que se deseen para que sean aplicables por chorro y curables por impresoras por inyección de tinta.
- 15 En una realización preferida, los compuestos polimerizables monofuncionales constan de monoacrilatos y opcionalmente N-vinillactamas. El uso de monoacrilatos y N-vinillactamas en vez de p. ej. metacrilatos permite obtener velocidades de curado más altas.
- 20 La tinta de inyección pigmentada curable por radiación UV es una tinta de inyección curable por radicales libres. En sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial se ha visto que las tintas de inyección catiónicamente curables planteaban problemas de fiabilidad de eyección debido a la luz ultravioleta dispersa. El curado por radiación UV de la tinta provocaba reflexiones de luz UV, incluso la luz UV que incide sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta y hace que se estropeen las boquillas, ya que la tinta curada en una boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, la tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla.
- 25

Compuestos polimerizables

- 30 La cantidad de los compuestos polimerizables en las tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV es preferiblemente de al menos preferiblemente el 60% en peso, más preferiblemente de al menos el 70% en peso, en el que el porcentaje en peso está basado en el peso total de la tinta de inyección.
- 35 Cualquier monómero y oligómero polimerizable por radicales libres puede usarse como compuesto polimerizable. La viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación UV puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros. Los compuestos polimerizables pueden ser cualquier monómero y/u oligómero encontrado en Polymer Handbook Vol 1 + 2, 4^a edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.
- 40 El grupo polimerizable etilénicamente insaturado se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un acrilato, un metacrilato, una acrilamida, una metacrilamida, un grupo estireno, un maleato, un fumarato, un itaconato, un éter vinílico, un éster vinílico, un éter alílico y éster alílico.
- 45 En una realización preferida, los compuestos polimerizables que comprenden un grupo polimerizable etilénicamente insaturado se seleccionan del grupo que consta de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico (o sus sales), anhídrido maleico, (met)acrilatos de alquilo (lineales, ramificados y de cicloalquilo) tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 2-ethylhexilo, (met)acrilatos de arilo tales como (met)acrilato de bencilo, y (met)acrilato de fenilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de hidroxietilo, y (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilatos con otros tipos de funcionalidades (por ejemplo, sustituidos con oxiranos, amino, fluoro, óxido de polietileno, fosfato) tales como (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de dimetilaminoetilo, acrilato de trifluoroetilo, (met)acrilato de metoxi polietenglicol, y (met)acrilato de tripropilenglicol fosfato, derivados de alilo tales como alil glicidil éter, estirénicos tales como estireno, 4-metilestireno, 4-hidroxiestireno, 4-acetoestireno, y ácido estireno-sulfónico, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamidas (incluyendo N-mono y N,N-disustituidas) tales como N-bencil (met)acrilamida, maleimidas tales como N-fenil maleimida, derivados de vinilo tales como vinilcaprolactama, vinilpirrolidona, vinilimidazol, vinilnaftaleno, 55 y vinil haluros, vinil éteres tales como vinilmetyl éter, vinil ésteres de ácidos carboxílicos tales como vinilacetato, vinilbutirato, y vinil benzoato.
- 60 En una realización más preferida, los compuestos polimerizables que comprenden un grupo polimerizable etilénicamente insaturado se seleccionan de monoacrilatos y vinillactamas.
- 65 Puesto que las N-vinillactamas son monómeros bien conocidos en la técnica, no es necesaria una descripción detallada. Las N-vinillactamas tienen un grupo vinilo unido al átomo de nitrógeno de un grupo amida que puede ser sustituido adicionalmente de manera análoga a los monómeros de (met)acrilato. Ejemplos preferidos son la N-vinilcaprolactama (NVC) y la N-vinilpirrolidona (NVP), siendo particularmente preferida la NVC.
- En una realización preferida, los compuestos polimerizables que comprenden un grupo polimerizable etilénicamente

insaturado incluyen al menos un monómero de acrilato monofuncional y de hidrocarburo acíclico, preferiblemente seleccionado de entre el acrilato de octadecilo (ODA), el acrilato de tridecilo (TDA), el acrilato de isodecile (IDA) y el acrilato de laurilo (LA).

- 5 En una realización preferida, los compuestos polimerizables que comprenden uno o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados se seleccionan del grupo que consta de diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripoplenglicol, diacrilato de polipropilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de dimetiloltriciclodecano, diacrilato de aducto de bisfenol A OE (óxido de etileno), diacrilato de aducto de bisfenol A OP (óxido de propileno), diacrilato de hidroxipivalato neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, diacrilato de dimetiloltriciclodecano alcoxilado y diacrilato de politetrametilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano modificado con OE, triacrilato de tri(propilenglicol), triacrilato de trimetilolpropano modificado con caprolactona, triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritoletxi, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de glicerinpropoxi, diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, diacrilato de ciclohexanona dimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de dioxianglicol, diacrilato de ciclohexanona dimetanol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, acrilatos de éteres vinílicos, triacrilato de glicerina propoxilado y triacrilato de trimetilolpropano propoxilado, tetraacrilato de di-trimetilolpropano, pentaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, acrilatos de glicol metoxilados y ésteres de acrilato.

Acrilatos de éter vinílico preferidos son aquellos divulgados en el documento **US 6310115** (AGFA). Un compuesto particularmente preferido es acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo. Otros acrilatos de éter vinílico adecuados son los descritos en las columnas 3 y 4 del documento **US 6767980 B** (NIPPON SHOKUBAI).

25 Colorantes

Los pigmentos de color pueden ser de color negro, 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*, 3^a edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

Un pigmento particularmente preferido para una tinta de inyección cian es un pigmento de ftalocianina de cobre, más preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3 o C.I. Pigment Blue 15:4.

35 Pigmentos particularmente preferidos para una tinta de inyección roja o magenta son C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 202 y C.I. Pigment Red 122 y cristales mixtos de los mismos.

40 Pigmentos particularmente preferidos para una tinta de inyección amarilla son C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 120 y C.I. Pigment Yellow 180 y cristales mixtos de los mismos.

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.

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 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.

60 También es posible utilizar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, una tinta de inyección negra puede incluir 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.

65 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.

- 5 El tamaño medio de partícula del pigmento en la 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.
- 10 La cantidad del pigmento usado en la tinta de inyección se encuentra preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 10% en peso, y lo más preferiblemente entre el 2% en peso y el 6% 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 colores (*gamut*) para imprimir el patrón de colores utilizando cabezales de impresión que tienen un diámetro de boquilla de entre 20 y 50 µm.
- 15 Una tinta de inyección blanca incluye preferiblemente un pigmento con un alto índice de refracción, preferiblemente un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Por lo general, tales pigmentos blancos tienen una alta potencia de cobertura, es decir, se requiere una pequeña cantidad de tinta blanca para ocultar el color y los defectos de la capa central. El pigmento blanco lo más preferido es el dióxido de titanio.
- 20 La cantidad del pigmento blanco en la tinta de inyección blanca se encuentra preferiblemente entre el 5% en peso y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 8% en peso y el 25 % en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección blanca.
- 25 El diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm.
- 30 Dispersantes poliméricos
- 35 Los dispersantes poliméricos típicos 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:
- 40 • 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),
• 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,
- 45 • 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.
- 50 En la sección “Dispersantes”, más concretamente en los párrafos [0064] a [0070] y [0074] a [0077] del documento **EP 1911814 A** (AGFA GRAPHICS) se muestra una lista de dispersantes poliméricos adecuados.
- 55 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.
- 60 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.
- 65 El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.
- 60 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:
- 65 • dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
• dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de NOVEON,
• dispersantes TEGO™ DISPERS™, de EVONIK,

- dispersantes EDAPLANTTM, de MÜNZING CHEMIE,
- dispersantes ETHACRYLTM, de LYONDELL,
- dispersantes GANEXTM de ISP,
- dispersantes DISPEXTM y EFKATTM, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC,
- dispersantes DISPONERTM, de DEUCHEM, y
- dispersantes JONCRYLTM, de JOHNSON POLYMER.

5 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes SolsperseTM, de NOVEON, los dispersantes EfkaTM, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes DisperbykTM, de BYK CHEMIE 10 GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son SolsperseTM 32000, 35000 y 39000, de NOVEON

10 El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

15 Sistema de fotoiniciación

Se utiliza un sistema de fotoiniciación para iniciar la polimerización de la composición polimerizable en las tintas de inyección. El sistema de fotoiniciación incluye uno o más fotoiniciadores y opcionalmente uno o más coiniciadores.

20 20 El fotoiniciador es un fotoiniciador de radicales. Un fotoiniciador de radicales es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre.

25 25 Pueden distinguirse dos tipos de fotoiniciadores de radicales libres para utilizarlos en la tinta de inyección de la presente invención. Un iniciador Norrish tipo I es un iniciador que se desdobra tras la excitación produciendo el radical iniciador de forma inmediata. Un iniciador Norrish tipo II es un fotoiniciador que se activa mediante radiación actínica y forma radicales libres por abstracción de hidrógeno a partir de un segundo compuesto que se convierte en el verdadero radical libre iniciador. Este segundo compuesto se denomina coiniciador o sinergista de polimerización. Tanto los fotoiniciadores de tipo I como los de tipo II pueden emplearse en la presente invención solos o combinados.

30 30 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable por radiación UV puede contener, además, coiniciadores. Ejemplos adecuados de estos coiniciadores pueden categorizarse en tres grupos:

- 35 35 1. aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanalamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
2. aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y
- 40 40 3. aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoethylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoethyl-acrilato). Se prefieren aminobenzoatos como coiniciadores.

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

50 50 Ejemplos específicos de fotoiniciadores pueden incluir, sin limitación, los siguientes compuestos o combinaciones de los mismos: benzofenona y benzofenonas sustituidas, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tioxantonas como isopropiltioxantona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-(4-morfolinofenil)butan-1-ona, dimetilcetal bencilo, óxido de bis-(2,6-dimetilbenzooil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzooildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxy-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona.

55 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen IrgacureTM 184, IrgacureTM 500, IrgacureTM 907, IrgacureTM 369, IrgacureTM 1700, IrgacureTM 651, IrgacureTM 819, IrgacureTM 1000, IrgacureTM 1300, IrgacureTM 1870, DarocurTM 1173, DarocurTM 2959, DarocurTM 4265 y DarocurTM ITX, disponibles en CIBA SPECIALTY CHEMICALS, LucerinTM TPO, disponible en BASF AG, EsacureTM KT046, EsacureTM KIP150, EsacureTM KT37 y EsacureTM EDB, disponibles en LAMBERTI, H-NuTM 470 y H-NuTM 470X, disponibles en SPECTRA GROUP Ltd.

60 60 En una realización preferida, el fotoiniciador se selecciona del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Tal fotoiniciador de difusión con impedimento presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de las tintas de inyección curables por radiación UV que un fotoiniciador monofuncional de bajo peso molecular, como por ejemplo benzofenona. La inclusión de fotoiniciadores de difusión con impedimento y de, además, coiniciadores de difusión con impedimento no sólo aporta una ventaja en cuanto a la seguridad del operador de la impresora de inyección de

tinta.

5 Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador polimerizable que tiene preferiblemente al menos un grupo acrilato. Y lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un coiniciador que tiene preferiblemente al menos un grupo acrilato.

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

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

20 Fotoiniciadores de difusión con impedimento adecuados son también aquellos descritos en EP 2053101 A (AGFA GRAPHICS) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

25 Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en los documentos EP 2065362 A (AGFA) y EP 2161264 A (AGFA).

30 Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o dispersión de pigmento curable.

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

40 Coiniciadores de difusión con impedimento preferidos incluyen un coiniciador polimérico que posee una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos coiniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA).

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

Inhibidores de polimerización

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

55 Los inhibidores comerciales adecuados son, por ejemplo, SumilizerTM GA-80, SumilizerTM GM y SumilizerTM GS, fabricados por Sumitomo Chemical Co. Ltd., GenoradTM 16, GenoradTM 18 y GenoradTM 20 de Rahn AG, IrgastabTM UV10 y IrgastabTM UV22, TinuvinTM 460 y CGS20 de Ciba Specialty Chemicals, el rango FloorstabTM UV (UV-1, UV-2, UV-5 y UV-8) de Kromachem Ltd, el rango AdditolTM S (S100, S110, S120 y S130) de Cytec Surface Specialties.

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

Tensioactivos

65 Los tensioactivos se usan en las tintas de inyección para reducir la tensión superficial de la tinta y así el ángulo de contacto sobre la lámina termoplástica, es decir, mejoran así la humectación de la lámina por la tinta. Por otro lado, la tinta de inyección debe cumplir con un criterio de rendimiento riguroso para expulsarse adecuadamente con precisión y fiabilidad elevadas y durante un periodo de tiempo extendido. Para conseguir la humectación del sustrato por la tinta y un rendimiento de expulsión elevado, típicamente, la tensión superficial de la tinta se reduce por la adición de uno o más tensioactivos. En el caso de tintas de inyección curables por radiación UV, sin embargo, la tensión superficial de la tinta de inyección no se determina sólo por la cantidad y el tipo del tensioactivo, sino también por los compuestos polimerizables, los dispersantes poliméricos y otros aditivos en la composición de tinta.

El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.

5 Entre los tensioactivos adecuados se incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

10 Entre los tensioactivos preferidos se incluyen los tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las siliconas son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxiladas, modificadas con poliéster, modificadas con poliéster, hidroxi funcionales modificadas con poliéster, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

15 20 El compuesto fluorado o de silicona usado como tensioactivo es preferiblemente un tensioactivo reticulable. Entre los compuestos polimerizables adecuados que tengan efectos tensioactivos se incluyen copolímeros de poliacrilato, acrilatos modificados con silicona, metacrilatos modificados con silicona, siloxanos acrilados, siloxanos modificados con acrílico modificados con poliéster, acrilatos fluorados y metacrilatos fluorados. Estos acrilatos pueden ser (met)acrilatos monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y de una funcionalidad aún superior

25 Dependiendo de la aplicación puede usarse un tensioactivo con una tensión superficial dinámica alta, baja o intermedia. Se sabe en general que los tensioactivos de silicona tienen bajas tensiones superficiales dinámicas, mientras que se conocen tensioactivos fluorados que tienen mayores tensiones superficiales dinámicas.

30 Los tensioactivos de silicona a menudo se prefieren en tintas de inyección curables, especialmente los tensioactivos de silicona reactivos, que pueden polimerizarse junto con los compuestos polimerizables durante la etapa de curado.

35 Los ejemplos de tensioactivos de silicona comerciales son aquellos suministrados por BYK CHEMIE GMBH (incluyendo Byk™-302, 307, 310, 331, 333, 341, 345, 346, 347, 348, UV3500, UV3510 y UV3530), aquellos suministrados por TEGO CHEMIE SERVICE (incluyendo Tego Rad™ 2100, 2200N, 2250, 2300, 2500, 2600 y 2700), Ebecril™ 1360, un hexaacrilato de polisiloxano de CYTEC INDUSTRIES BV, y la serie Efka™-3000 (incluyendo Efka™ 3232 y Efka™3883) de EFKA CHEMICALS B.V.

Preparación de tintas de inyección

40 45 La preparación de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV es comúnmente conocido por los expertos en la técnica. En los párrafos [0076] a [0085] del documento **WO 2011/069943** (AGFA) se divulan métodos de preparación preferidos.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

50 55 Las tintas de inyección pueden eyectarse mediante uno o más de cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión. Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y los cabezales térmicos, electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

60 65 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.

Dispositivos de curado por radiación UV

- 5 Las tintas de inyección curables por radiación UV se curan exponiéndolas a radiación ultravioleta.
- 10 En la impresión por inyección de tinta, los medios de curado pueden disponerse junto al cabezal de impresión de la impresora de inyección de tinta de forma que se desplace con él y la composición curable se exponga a la radiación de curado justo después de haber sido eyectada por chorro.
- 15 En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.
- 20 Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.
- 25 La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.
- 30 30 Cualquier fuente de luz ultravioleta, siempre y cuando que parte de la luz emitida pueda absorberse por el fotoiniciador o sistema fotoiniciador, puede emplearse como una fuente de radiación, tal como una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo catódico frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta y una luz UV intermitente. De estos, la fuente preferida es una que presente una contribución UV de una longitud de onda relativamente larga que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.
- 35 La radiación UV suele clasificarse como UV-A, UV-B, y UV-C en virtud de los siguientes parámetros:
- UV-A: de 400 nm a 320 nm
 - UV-B: de 320 nm a 290 nm
 - UV-C: de 290 nm a 100 nm.
- 40 40 Asimismo, es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV ha demostrado ser ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.
- 45 Para facilitar el curado, la impresión por inyección de tinta "db162" a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO₂) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Ejemplo

Materiales

- 55 55 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Sigma-Aldrich (Bélgica) y Acros (Bélgica).
- 60 **PB15:4** es una abreviatura usada para un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4, disponible bajo el nombre Hostaperm™ Blue P-BFS en CLARIANT.
- 65 **S35000** es una abreviatura usada para SOLSPERSE™ 35000, un hiperdispersante de polietilenimina y poliéster de LUBRIZOL.
- 65 **DB162** es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162, disponible en BYK CHEMIE GMBH, del cual se ha eliminado la mezcla de disolventes de acetato de 2-metoxi-1-metiletilo, xileno y acetato de n-butil. El dispersante polimérico es un dispersante de poliéster-poliuretano a base de caprolactona y diisocianato de

tolueno que tiene un valor amina de 13 mg KOH/g, un Mn de alrededor de 4.425 y un Mw de alrededor de 6.270.

EFKA es un dispersante de poliacrilato, disponible bajo el nombre EfkaTM 7701 en BASF.

NVC es N-vinilcaprolactama, disponible en BASF BELGIUM, NV.

IBOA es acrilato de isobornilo, disponible bajo el nombre SartomerTM SR506D en ARKEMA.

5 **ACMO** es acriloilmorfolino, disponible en RAHN.

IDA es acrilato de isodecilo, disponible bajo el nombre SartomerTM SR395 en SARTOMER.

PEA es acrilato de 2-fenoxietilo, disponible bajo el nombre SartomerTM SR339C en ARKEMA.

THFA es acrilato de tetrahidrofurilo, disponible bajo el nombre SartomerTM SR285 en ARKEMA.

10 **TBCH** es acrilato de 4-terc.butilciclohexilo, disponible bajo el nombre comercial SartomerTM CD217 en ARKEMA.

EPA es acrilato de nonilfenol etoxilado, disponible bajo el nombre SartomerTM SR504D en ARKEMA.

GenomerTM 1122 es un acrilato de uretano monofuncional de RAHN.

15 **PEG400DA** es diacrilato de polietilenglicol, disponible bajo el nombre SartomerTM SR344 en ARKEMA.

VEEA es acrilato de 2-(2'-viniloxietoxi)etilo, un monómero difuncional, disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible bajo el nombre LaromerTM DPGDA en BASF.

20 **MPDA** es diacrilato de 3-metil-1,6-pentanodiilo, disponible bajo el nombre SartomerTM SR341 en ARKEMA.

TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo el nombre SartomerTM SR351 en ARKEMA.

SR9035 es un triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (15) que contiene quince unidades epoxi que tienen un peso molecular de 956, disponible bajo el nombre SartomerTM SR9035 en SARTOMER.

TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoldifensulfina, disponible bajo el nombre OmnidradTM TPO en IGM.

25 **TPO-L** es un fotoiniciador de óxido de acilfosfina, disponible bajo el nombre OmnidradTM TPO-L en IGM RESINS.

IrgacureTM 819 es un fotoiniciador de óxido de bisacilfosfina, disponible en BASF.

DarocurTM ITX es una mezcla isomérica de 2- i 4-isopropiltioxantona de BASF.

DETX es una abreviatura para GenocureTM DETX, un fotoiniciador disponible en RAHN.

30 **IrgacureTM 184, IrgacureTM 379 y IrgacureTM 907** son fotoiniciadores disponibles en BASF.

Benzophenone es disponible bajo el nombre OmnidradTM BP en IGM RESINS.

PBZ es 4-fenilbenzofenona, un fotoiniciador disponible bajo el nombre GenocureTM PBZ en RAHN AG.

EPD es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo el nombre GenocureTM EPD en RAHN AG.

EHA es 2-etilhexil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo el nombre GenocureTM EHA en RAHN.

35 **CN963B80** es un iniciador difuncional, disponible bajo el nombre SartomerTM CN963B80 en ARKEMA.

CN3755 es un iniciador diacrilato, disponible bajo el nombre SartomerTM CN3755 en SARTOMER.

PMF es p-metossifenol.

BHT es una abreviatura para 2,6-di-terc.butil-4-metilfenol (CASRN128-37-0) de ALDRICH CHEMICAL CO.

CupferronTM AL es N-nitrosofenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

40 **IrgastabTM UV10** es sebacato de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinooxi de BASF.

BYKTM UV3510 es un humectante de polidimetsiloxano modificado con poliéster, disponible en BYK CHEMIE GMBH.

TegoglideTM 410 y TegoglideTM 450 son tensioactivos de EVONIK.

SilwetTM L7500 es un tensioactivo de silicona, disponible en MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS.

45 **SolbinTM AL** es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de NISSIN CHEMICAL CO LTD.

SolbinTM A es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de NISSIN CHEMICAL CO LTD.

UAGHTM es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de UNIVAR.

50 **UMOHTM** es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de WUXI HONGHUI RESIN CO LTD.

SunvacTM GH es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de YANTAI SUNY CHEM INTERNATIONAL CO LTD

LPOHTM es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico de WUXI HONGHUI RESIN CO LTD.

55 **SolbinTM TA3** es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y acrilato de hidroxipropilo de NISSIN CHEMICAL CO LTD.

VinnolTM E22-48A es un copolímero de cloruro de vinilo y acrilato de hidroxipropilo de WACKER-CHEMIE.

VinnolTM E15-40A es un copolímero de cloruro de vinilo y acrilato de hidroxipropilo de WACKER-CHEMIE.

SolbinTM M5 es un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y acrilato de hidroxialquilo de NISSIN CHEMICAL CO LTD.

P2 es una lámina de cloruro de polivinilo opaca de color blanco de 80 µm de espesor.

60 **C3** es una lámina de cloruro de polivinilo transparente de 500 µm de espesor.

Métodos de medición

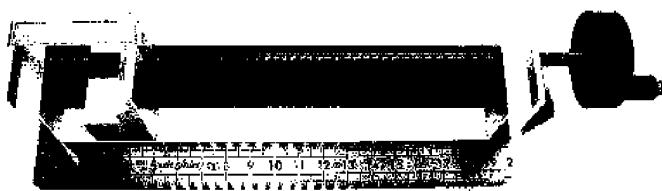
1. Adhesión

60 La adhesión se determinó mediante una prueba de resistencia al pelado según la norma EN431:1994 sobre una muestra de 50 mm de anchura a una velocidad de 100 mm/min, pero con un ángulo de medición de 360°. Para obtener una buena adhesión se desea una resistencia al pelado de 75 N.

Criterio	Evaluación
--	menos de 20 N
-	20 a 59 N
+	60 a 74 N
++	75 N o más

2. Flexibilidad

- 5 Se recubrió un sustrato de tipo Metamark™ MD5-100 con una tinta de inyección curable por radiación UV utilizando un aplicador de barra y una barra espiral de 10 µm. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.
- 10 Se determinó la flexibilidad de una muestra usando un aparato diseñado a medida pensado para alargar una banda con una anchura de 1 cm que se extrajo de la muestra recubierta mediante un cortador. La banda se colocó entre una primera pared fija y una segunda pared capaz de ser desplazada horizontalmente haciendo girar una manivela.



15 La banda se alargó desde su longitud inicial L1 de 5 cm hasta una longitud L2, en la cual la banda se rompió. La elongación se calculó como un porcentaje según la siguiente fórmula matemática:

$$\text{Elongación (\%)} = (L_2 - L_1 / L_1) \times 100$$

20 La evaluación de la flexibilidad se realizó de acuerdo con la clasificación descrita en la Tabla 2.

Tabla 2

Clasificación	Observación
++	Elongación de al menos 90%
+	Elongación de 30% a menos 90%
-	Elongación de menos de 30%

Ejemplo 1

- 25 Este ejemplo ilustra que el uso de tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV específicas en combinación con un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico permitió obtener una buena adhesión y una alta flexibilidad cuando se prensa en caliente un panel decorativo utilizando láminas de cloruro de polivinilo.

30 Preparación de una dispersión de pigmento cian

- Se prepararon tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV utilizando un pigmento cian PB15:4 dispersado según el siguiente método. Los componentes según D-1 o D-2 en la Tabla 3 se mezclaron durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molieron las dispersiones en un molino de tipo Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con ítrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). Las mezclas se hicieron circular sobre el molino durante 2 horas. Una vez finalizada la molienda, se descargaron las dispersiones de pigmento sobre un filtro de 1 µm en un recipiente.

Tabla 3

% en peso del componente	D-1	D-2
PB15:4	16,00	15,00
Dispersante	16,00	10,00
PMF	0,04	0,14
BHT	0,10	0,10
Cupferron™ AL	0,04	0,04
Monómero	67,82	74,82

Preparación de tintas de inyección

5 Se prepararon las tintas de inyección comparativas C-1 a C-7 y las tintas de inyección de la presente invención I-1 a I-3 combinando los componentes según la Tabla 4 y la Tabla 5. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la tinta de inyección.

Tabla 4

Tipo	% en peso del componente	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Pigmento	PB15:4	3,00	3,00	3,00	2,50	3,00
Dispersante	S35000					3,00
	EFKA		2,00	2,00	2,50	
	DB162	3,00				
Monómero	NVC		13,40		16,64	
	IBOA				33,29	
	PEA				14,41	
	ACMO		17,80			
	EPA				9,00	
	MPDA	24,50	20,00			
	DPGDA	37,36	19,56	7,39	0,96	81,27
	VEEA			68,37		
Sistema de fotoiniciación	TMPTA	14,00	11,00	4,00		
	TPO		2,95	4,95	2,95	4,95
	TPO-L	5,00		3,00		
	Irgacure™ 819	4,00	2,00		2,25	
	DETX	4,00	2,00	2,00		
	Darocur™ ITX				2,00	
	Irgacure™ 379			2,00		
	Irgacure™ 184					
	Benzofenona				4,00	
	PBZ					2,50
	EPD	5,00				5,00
	CN3755		5,00	2,00	3,00	
	CN963B80				3,00	
	EHA				3,00	

Estabilizador	PMF	0,01	0,01	0,01	0,05	0,04
	BHT	0,02	0,02	0,02	0,12	0,10
	Cupferron™ AL	0,01	0,01	0,01	0,04	0,04
	Irgastab™ UV10	1,00	0,25	0,50		
Tensioactivo	Tegoglide™ 410				0,30	
	Byk™ UV3510	0,10	1,00	0,75		0,10

Tabla 5

Tipo	% en peso del componente	C-6	C-7	I-1	I-2	I-3
Pigmento	PB15:4	3,00	3,70	2,00	2,33	2,50
Dispersante	S35000	3,00			1,55	2,50
	EFKA			1,33		
	DB162		3,70			
Monómero	NVC			13,00	13,40	9,90
	IBOA			18,75		18,95
	PEA			12,81		16,35
	THFA					14,12
	IDA	15,00		4,51	10,48	5,00
	Genomer™ 1122		8,58			
	TBCH		13,92			
	ACMO			9,98		
	EPA			9,00		
	PEG400DA	10,00				
	DPGDA	49,72	20,77	10,64		10,60
	VEEA		24,40		56,81	
	SR9035	7,50	14,51			
Sistema de fotoiniciación	TPO				2,95	2,95
	TPO-L			4,00		
	Irgacure™ 819				2,00	2,25
	Darocur™ ITX	5,00	2,00	2,00	2,00	2,00
	Irgacure™ 907	4,00	5,00			
	Irgacure™ 379			2,00		
	Irgacure™ 184			2,00		
	EPD	2,50	2,50			
	CN3755			6,00	7,00	7,50
	CN963B80					4,00
Estabilizador	PMF	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01
	BHT	0,10	0,10	0,10	0,10	0,02
	Cupferron AL	0,04	0,04	0,04	0,04	0,01
	Irgastab™ UV10				0,30	0,35

	Tegoglide™ 450			0,80		
	Byk™ UV3510	0,10	0,75			
	Silwet L7500				1,00	1,00

La viscosidad y la tensión superficial de todas las tintas eran adecuadas para la impresión por inyección de tinta.

Fabricación de paneles decorativos

5 Las tintas de inyección se aplicaron sobre el lado mate de una lámina termoplástica P2 en un espesor de 10 µm. Las muestras se curaron por radiación UV utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. La potencia máxima de la lámpara era de 1,05 J/cm² con una intensidad de pico de 5,6 W/cm².

10 Se recubrió una lámina termoplástica C3 con una solución en MEK de Solbin™ AL hasta alcanzar un espesor seco de 3 g/m². Cada una de las láminas termoplásticas recubiertas P2 se combinó con una lámina termoplástica transparente C3 de manera que la capa de tinta sobre la lámina P2 quede enfrentada a la capa que contiene el copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico sobre la lámina C3. Junto con una lámina de PVC de 4 mm de espesor que contiene fibras de vidrio como capa base, las láminas P2 y C3 se prensaron en caliente durante 1 minuto utilizando una plancha de estampado a una temperatura de 200°C y una presión de 12 bar y a continuación se cortaron en un panel decorativo.

15 20 Evaluación y resultados

Las muestras prensadas en caliente se evaluaron en cuanto a la adhesión y la flexibilidad. En la Tabla 6 se muestran los resultados. Los compuestos que contienen uno, dos y tres grupos polimerizables etilénicamente insaturados se representan respectivamente por "1 =", "2 =" y "3 =", en los que sus porcentajes en peso están basados en el peso total de la composición polimerizable.

Tabla 6

Muestra	% en peso de compuestos polimerizables			Flexibilidad	Adhesión
	1 =	2 =	3 =		
C-1	0	81	19	-	-
C-2	38	48	14	-	-
C-3	0	95	5	-	--
C-4	95	1	4	++	-
C-5	0	100	0	-	-
C-6	18	73	9	+	-
C-7	25	56	19	+	-
I-1	87	13	0	++	+
I-2	30	70	0	+	+
I-3	81	19	0	++	++

30 35 De la Tabla 6 resulta evidente que sólo con las tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV I-1 a I-3 pudieron obtenerse paneles decorativos que tengan la buena adhesión y flexibilidad.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra el efecto del tipo de copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo sobre la adhesión cuando se prensa en caliente un panel decorativo utilizando láminas de cloruro de polivinilo.

Fabricación de paneles decorativos

40 Las tintas de inyección C-1, I-2 y I-3 se usaron para fabricar paneles decorativos de la misma manera que la ilustrada en el Ejemplo 1, excepto que se sustituyó el copolímero Solbin™ AL por un copolímero de cloruro de vinilo

y acetato de vinilo, como ilustrado en la Tabla 7.

Tabla 7

Copolímero	Composición del copolímero				Adhesión		
	% VC	% VA	Type	%	C-1	I-2	I-3
UAGH™	92	5	VOH	3	-	++	++
UMOH™	90	4	VOH	6	-	+	++
Sunvac™ GH	90	4	VOH	6	-	++	++
LPOH™	92	3	VOH	5	-	++	++
Solbin™ TA3	83	4	2-HO-acrilato	13	--	-	+
Vinnol™ E22-48A	75	0	2-HO-acrilato	25	-	-	+
Vinnol™ E15-40A	84	0	2-HO-acrilato	16	-	-	-
Solbin™ M5	85	14	Ácido dicarbónico	1	-	-	--

5

El copolímero de cloruro de vinilo (VC) y acetato de vinilo (VA) puede contener diferentes tipos de un tercer monómero. De la Tabla 7 resulta evidente que sólo con alcohol vinílico (VOH) puede obtenerse una adhesión suficiente utilizando las tintas de inyección curables por radiación UV específicos según la presente invención I-2 y I-3. La omisión del acetato de vinilo (VA) o la inclusión de otros tipos de monómero, como el 2-hidroxiacrilato o el ácido dicarbónico, da lugar a una adhesión inferior.

10

Lista de números de referencia

Tabla 8

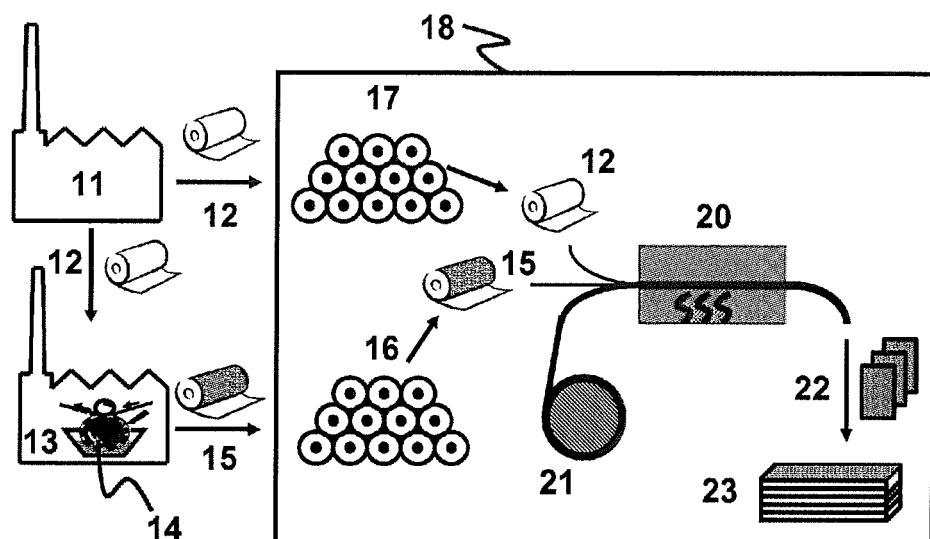
15

11	Fabricante de rollo PVC
12	Rollo de PVC
13	Impresor de decoraciones
14	Impresión por huecograbado
15	Rollo de PVC decorativo
16	Almacén rollos de PVC
17	Almacén rollos de PVC decorativos
18	Fabricante de paneles para suelos
19	Impresión por inyección de tinta
20	Prensado en caliente
21	Capa base
22	Panel decorativo
23	Set de paneles decorativos
31	Lengüeta
32	Ranura
33	Lámina termoplástica transparente
34	Lámina termoplástica transparente o opaca
35	Capa base

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar superficies decorativas que comprende, en el orden indicado, los pasos de:
 a) imprimir por inyección de tinta (19) una imagen sobre una primera lámina termoplástica (12) aplicando por chorro y curando por radiación UV una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres sobre la primera lámina termoplástica (12),
 b) aplicando sobre la imagen impresa por inyección de tinta una segunda lámina termoplástica (12) que lleva encima una capa que contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico, estando dicha capa enfrentada a la imagen impresa por inyección de tinta sobre la primera lámina termoplástica, y
 c) prensar en caliente (20) las primera y segunda láminas termoplásticas en un laminado decorativo, en el que al menos una de las primera y segunda láminas termoplásticas es una lámina termoplástica transparente, y
 en el que dichas una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres contienen una composición polimerizable que contiene entre el 30% en peso y el 90% en peso de uno o más compuestos que comprenden un grupo polimerizable etilénicamente insaturado,
 entre el 10% en peso y el 70% en peso de uno o más compuestos que comprenden dos grupos polimerizables etilénicamente insaturados y
 entre el 0% en peso y el 10% en peso de uno o más compuestos que comprenden tres o más grupos polimerizables etilénicamente insaturados, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 que comprende además el paso d) en el que el laminado se corta en un panel decorativo (22).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que dichas primera y segunda láminas termoplásticas son láminas de cloruro de polivinilo.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichas una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres se imprimen sobre una lámina termoplástica transparente.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dichas una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres se imprimen sobre una lámina termoplástica opaca.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la superficie decorativa (22) comprende una capa base (21, 35) que está fijada al lado de la lámina termoplástica opaca de dichas primera y segunda láminas termoplásticas o, cuando tanto la primera lámina termoplástica como la segunda lámina termoplástica son una lámina termoplástica transparente, al lado de una lámina termoplástica transparente.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la capa base (21, 35) contiene sustancialmente cloruro de polivinilo y fibras de refuerzo.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, en el que las fibras de refuerzo son fibras de vidrio.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las una o más tintas de inyección pigmentadas curables por radiación UV por radicales libres incluyen al menos un monómero seleccionado de entre una N-vinillactama y un monoacrilato de hidrocarburo acíclico.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el prensado en caliente (20) se lleva a cabo precalentando dichas primera y segunda láminas termoplásticas a una temperatura superior a 130°C.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la capa contiene un copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico que contiene más del 80% en peso de cloruro de vinilo y entre el 1% en peso y el 15% en peso de alcohol vinílico con respecto al peso total del copolímero.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la capa que contiene el copolímero de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y alcohol vinílico tiene un espesor seco de 1 a 10 g/m².
13. Panel decorativo (22) obtenido según el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
14. Panel decorativo según la reivindicación 13 que comprende una lengüeta (31) y una ranura (32) para acoplar sin pegamento paneles decorativos similares.

15. Panel decorativo según la reivindicación 13 o 14 que comprende una capa de acabado de poliuretano sobre una lámina termoplástica transparente de dichas primera y segunda láminas termoplásticas.



Estado actual de la técnica

Fig. 1

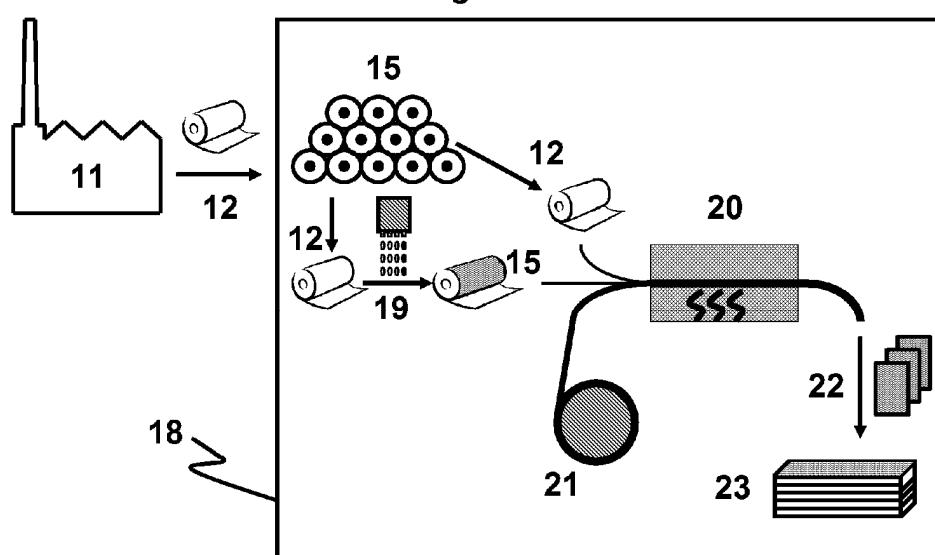


Fig. 2

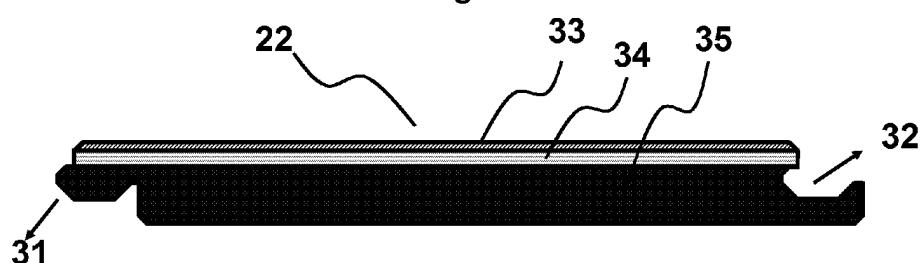


Fig. 3