

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 757 933**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/101** (2014.01)

**C09D 11/30** (2014.01)

**C09D 11/328** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.06.2015 PCT/EP2015/062107**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2016 WO16050372**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.06.2015 E 15729770 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2019 EP 3201278**

54 Título: **Procedimientos para la fabricación de elementos de estampado**

30 Prioridad:

**29.09.2014 EP 14186726**

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

**30.04.2020**

73 Titular/es:

**AGFA NV (50.0%)  
Septestraat 27  
2640 Mortsel, BE y  
AGFA-GEVAERT (50.0%)**

72 Inventor/es:

**DE MONDT, ROEL;  
TORFS, RITA y  
LOCCUFIER, JOHAN**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 757 933 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**

Procedimientos para la fabricación de elementos de estampado.

**5 Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a la fabricación de elementos de estampado y de laminados decorativos mediante la tecnología de inyección de tinta.

**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 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.

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. Una ventaja importante del método descrito es que un fabricante de laminados para suelos (20) puede fabricar en sus instalaciones la capa decorativa (34) por impresión por inyección de tinta. Como resultado, el fabricante de laminados para suelos (20) ya no está obligado a comprarle al impresor de decoraciones (13) unas cantidades mínimas de rollos de papel decorativo (16) para su almacén (17) y ya no depende de los plazos de entrega de rollos de papel decorativo establecidos por el impresor de decoraciones (13) para poner en el mercado laminados elaborados con los mismos.

Por lo general, los laminados decorativos, tales como los laminados para suelos divulgados en el documento **EP 2865527 A** (AGFA GRAPHICS), se prensan en caliente hasta que alcanzan un tamaño de aproximadamente 2,8 m x 2,1 m, que viene dictado por las dimensiones estándar de las prensas en caliente empleadas en ese sector. Durante este prensado en caliente, normalmente se utiliza una plancha de estampado que tiene un relieve correspondiente, por ejemplo, al grano de madera de un motivo decorativo de colores de madera impreso presente en el laminado, para producir paneles decorativos que tienen un relieve superficial que coincide con el grano de madera impreso del panel. Tales planchas de estampado pueden encargarse a empresas especializadas en grabar superficiales metálicas, pero tienden a tener plazos de entrega aún más largos que los de los rollos de papel decorativo procedentes de un impresor de decoraciones. Esto último anula la ventaja de tener una gran variedad de motivos decorativos por inyección de tinta. Cabe indicarse que una prensa calefactora clásica produce laminados de unos 5 m<sup>2</sup>. Una habitación normal en una casa mide aproximadamente 25 m<sup>2</sup>, lo cual quiere decir que en esa habitación cada panel decorativo aparecerá cinco veces, lo cual representa una repetición no deseable de la que se dará cuenta el cliente.

Un enfoque para resolver este problema de paneles decorativos repetitivos en una habitación es utilizar diferentes prensas calefactoras con distintas planchas de estampado y luego mezclar los paneles, después de cortarlos, en los conjuntos de paneles a embalar que se van a poner a la venta. Esto no solo da lugar a una complicada clasificación y a una restricción de la flexibilidad de fabricación, sino que no se puede saber a ciencia cierta qué paquetes elegirá finalmente un cliente en una tienda, por lo que puede que en la práctica no se evite la repetición de paneles decorativos en una habitación.

Otro enfoque consiste en introducir una técnica de estampado DVEIR de laminados decorativos impresos por inyección de tinta, tal y como se divulga en el documento **WO 2014/014400 A** (FLOOR IPTECH), en el que se imprime una tinta de inyección (41) sobre una lámina (40a) y se prensa una cavidad (37) en la capa superficial (2) de un panel constructivo (1) en coincidencia con una impresión decorativa (P). Sin embargo, el espesor de la lámina es un parámetro muy crítico. Si se emplea una lámina delgada, pueden aparecer arrugas que produzcan artefactos en el relieve estampado o, peor, puede producirse una rotura de la lámina. Si se aumenta el espesor de la lámina, no puede producirse un relieve muy acusado como el creado por una plancha de estampado típica.

Por lo tanto, todavía se necesitan métodos mejorados de estampado variable para la fabricación de laminados decorativos.

**60 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 un elemento de estampado y como se define en la reivindicación 1.

El elemento de estampado puede utilizarse eficazmente para fabricar superficies decorativas, tales como paneles decorativos, y también rollos de PVC sin costuras. Hoy en día, los rollos de PVC se estampan utilizando un rodillo de estampado, que generalmente causa una repetición del motivo decorativo estampado cada 130 cm en un rollo de PVC sin costuras estampado. Esta repetición se elimina utilizándose una cinta de estampado fabricada según el método de la reivindicación 1.

Como el proceso de fabricación de la plancha de estampado requiere, a partir de una impresora de inyección de tinta de formato ancho, un equipo bastante básico, tal como un baño de grabado, la fabricación puede tener lugar en la fábrica de un fabricante de laminados decorativos. Para imprimir por inyección de tinta un motivo decorativo (2) sobre una plancha metálica (1) con la tinta de inyección curable por radiación UV se puede utilizar el mismo archivo digital que el empleado para la impresión por inyección de tinta.

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

### Breve descripción de los dibujos

En la **Figura 1** se muestra realizaciones preferidas del método de fabricación de elementos de estampado para superficies decorativas. En la Figura 1a se muestra una plancha metálica (1) para imprimir por inyección de tinta con curado mediante radiación UV un motivo decorativo (2), mostrado en la Figura 1b, sobre la superficie metálica de la plancha metálica (1). En la Figura 1c, el metal se ha eliminado por grabado de la superficie metálica expuesta, mientras que el metal cubierto por el motivo decorativo (3) ha quedado sustancialmente intacto. En la Figura 1d se muestra una plancha de estampado (5) que tiene un relieve (4) obtenida después de decaparse el motivo decorativo impreso por inyección de tinta curable. De manera alternativa, esto también se puede hacer después del grabado para aplicar un segundo motivo decorativo (6) por impresión por inyección de tinta con curado mediante radiación UV, tal y como se muestra en la Figura 1b'. Luego, en un segundo paso de grabado, mostrado en la Figura 1c', se quita más metal de la superficie metálica expuesta, mientras que el metal cubierto por el motivo decorativo permanece sustancialmente intacto. En la Figura 1d' se muestra una plancha de estampado (5) que tiene un relieve (4) y un segundo relieve (7) de una altura diferente obtenida después de decapar (*stripping*) el motivo decorativo impreso por inyección de tinta curable.

En la **Figura 2** se muestra (Fig. 2A) una prensa calefactora (8) en la que una plancha de estampado (5) está estampando una cavidad (13) en la capa protectora (9) de un conjunto de capas, que incluye además una capa decorativa (10), una capa base (11) y una capa posterior (12). Tras enfriar, se obtiene un panel decorativo, tal como el mostrado en la Figura 2B, que consta de una capa protectora (9), que tiene una cavidad (13), una capa decorativa (10), una capa base (11) y una capa posterior (12).

En la **Figura 3** se muestra una sección transversal de un panel decorativo (14) que incluye una capa base (11) con una lengüeta (15) y una ranura (16), la cual se ha laminado en su cara superior con una capa decorativa (10) y una capa protectora (9), teniendo ésta un relieve que incluye una cavidad (13).

En la **Figura 4** se muestra un proceso de producción para la fabricación de paneles decorativos, en el que un fabricante de rollos de PVC (17) suministra rollos de PVC (18) a un almacén (20) de un fabricante de paneles para suelos (19), el cual prepara un rollo de PVC decorativo (22) imprimiendo por inyección de tinta (21) sobre un rollo de PVC (18). El fabricante de paneles para suelos (19) luego forma un conjunto de capas a partir del rollo de PVC (18), del rollo de PVC decorativo (22) y de una capa base (23) de un rollo de capa base (24), que, tras prensarse en caliente (28) para formar una unidad individual, se corta para formar paneles decorativos (29) que se reúnen para formar un conjunto de paneles decorativos (30) listo para venderse. Durante el prensado en caliente, la superficie superior del rollo de PVC (18) utilizado para formar el conjunto de capas entra en contacto con una cinta de estampado (25) de un sistema de desenrollado (26) para estampar un relieve en coincidencia con el motivo decorativo del rollo de PVC decorativo (22). Tras el estampado, la cinta de estampado (25) se enrolla en un sistema de enrollado (27).

En la **Figura 5** se muestra un montaje para estampar una plancha metálica (1). En la Figura 5A, un armazón (31) está bien montado sobre una plancha metálica (1). En la Figura 5B, que es una sección transversal a lo largo de la línea de puntos mostrada en la Figura 5A, primero se ha inclinado la plancha metálica (1) un ángulo  $\alpha$  y luego se ha colocado una entrada de solución de ataque (32) en un lado del armazón (31). La solución de ataque fluye en un sentido (33) por la entrada de solución de ataque (32), tras lo cual fluye en un sentido (34) sobre la superficie de la plancha metálica (1) antes de ser evacuada en un sentido (35) por la salida de solución de ataque (36). Dependiendo del ángulo  $\alpha$ , la solución de ataque se recircula una pluralidad de veces desde la salida de solución de ataque (36) hasta la entrada de solución de ataque (32).

### Descripción de realizaciones

#### Definiciones

El término "monofuncional" en, por ejemplo, compuesto polimerizable monofuncional significa que el compuesto

polimerizable incluye un único grupo polimerizable.

El término “difuncional” en, por ejemplo, compuesto polimerizable difuncional significa que el compuesto polimerizable incluye dos grupos polimerizables.

5 El término “polifuncional” en, por ejemplo, compuesto polimerizable polifuncional significa que el compuesto polimerizable incluye más de dos grupos polimerizables.

10 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.

15 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 alqueno sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alqueno C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

20 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquino sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquino 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>.

25 Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>7</sub> a C<sub>20</sub> que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

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.

35 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.

40 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.-butil, éter, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO<sub>2</sub>.

#### Procedimientos de fabricación de elementos de estampado

50 Un procedimiento de fabricación de un elemento de estampado (5) para superficies decorativas según una realización preferida de la invención incluye los pasos de: a) imprimir por inyección de tinta con curado por radiación UV un motivo decorativo (2) sobre una superficie metálica (1), y b) formar un relieve (4) atacando el metal de la superficie metálica.

55 En una realización preferida del procedimiento se imprime por inyección de tinta con curado mediante radiación UV un segundo motivo decorativo sobre una parte de la superficie metálica grabada y se forma otro relieve atacando el metal de la superficie metálica. Debería resultar evidente que, si se deseara, podría imprimirse un tercer, un cuarto, un quinto, etc. motivo decorativo, seguido cada vez de un grabado.

60 En una realización, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV no se elimina tras la grabación, ya que se incrementaría la altura de relieve. Además, si la tinta de inyección curable por radiación UV empleada para imprimir el motivo decorativo incluyese un colorante, se facilitaría el montaje del elemento de estampado y su puesta en coincidencia con el motivo decorativo del conjunto laminado.

65 En otra realización, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV se quita por decapado. Más preferiblemente, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV se decapa de la superficie metálica utilizando una solución de decapado alcalina, que preferiblemente

non contiene ningún disolvente orgánico, puesto que esto permite una recuperación respetuosa con el medio ambiente de los iones metálicos atacados de la solución de decapado. Los flóculos de motivo decorativo decapados se recuperan por filtrado.

- 5 En otra realización más, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV se decapa de la superficie metálica y se disuelve en la solución de decapado alcalina. Este método de decapado evita los problemas de colmatación de filtros provocados por los flóculos procedentes del motivo decorativo.

10 Como en el paso b), el grabado de la superficie metálica se realiza utilizando una solución de ataque. La solución de ataque es preferiblemente una solución acuosa con un  $\text{pH} < 3$  o en la que  $8 < \text{pH} < 10$  y más preferiblemente una solución acuosa con un  $\text{pH} < 3$ , especialmente si el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV va a quitarse por decapado.

15 En una realización preferida, la solución de ataque es una solución acuosa ácida que tiene un  $\text{pH}$  menor que 2. La solución de ataque acuosa incluye preferiblemente al menos un ácido seleccionado del grupo formado por ácido nítrico, ácido pícrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico.

20 Entre las soluciones de ataque preferidas y conocidas en la técnica se encuentran Kalling's N° 2, ASTM N° 30, el reactivo de Kellers, el reactivo de Klemm, el reactivo de Kroll, el reactivo de Marble, el reactivo de Murakami, Picral y el reactivo de Vilella.

25 En otra realización preferida, la solución de ataque es una solución acuosa alcalina que tiene un  $\text{pH}$  no superior a 9. La solución de ataque alcalina incluye preferiblemente al menos una base seleccionada del grupo formado por amoníaco o hidróxido de amonio, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio.

La solución de ataque puede contener además una sal metálica, tal como dicloruro de cobre, sulfato de cobre, ferrocianuro potásico y tricloruro de hierro.

30 La duración del grabado depende de la altura de relieve deseada. A efectos de productividad, especialmente en el caso de las cintas de estampado, el grabado se realiza preferiblemente en un plazo inferior a una hora, más preferiblemente en un plazo de 5 a 45 minutos y lo más preferiblemente de 10 a 30 minutos. Por lo general, un aumento de la temperatura acelerará el grabado. El grabado se realiza preferiblemente a una temperatura de entre 35 y 50°C.

35 En una realización preferida, el grabado se realiza por aspersion, preferiblemente a una presión de al menos 1 bar y más preferiblemente de 1 a 2 bar. En este último caso, se obtiene un rendimiento de grabado óptimo.

40 Antes de grabar, al motivo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV se le somete preferiblemente a un tratamiento térmico, preferiblemente de 10 a 45 minutos a entre 130 y 170°C y más preferiblemente de 20 a 30 minutos a 150°C.

El grabado viene preferiblemente seguido de un aclarado con agua para quitar cualquier resto de solución de ataque.

45 Tras grabar, la tinta de inyección curable por radiación UV curada puede quitarse por decapado. En una realización preferida, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV se decapa en el paso c) mediante una solución de decapado alcalina. Tal solución de decapado alcalina normalmente es una solución acuosa con un  $\text{pH} > 10$ .

50 La solución de decapado o el baño de decapado es preferiblemente una solución alcalina que contiene carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxidos metálicos alcalinos, tales como hidróxido de sodio o de potasio, o basados en aminos, tal como hidróxido de amonio de monoetanolamina o trietanolamina y tetrahidróxido de amonio metílico. Una solución de decapado preferida contiene al menos un 5% en peso de hidróxido de sodio o de potasio. En uso, la solución de decapado tiene preferiblemente una temperatura de entre 30°C y 85°C y más preferiblemente de entre 40°C y 55°C. La solución de decapado preferiblemente no contiene sustancialmente ningún disolvente orgánico y lo más preferiblemente no contiene ningún disolvente orgánico. Esto último facilita una recuperación respetuosa con el medio ambiente del metal de las soluciones de decapado empleadas. En una realización preferida, la solución de decapado se aplica por aspersion. La aplicación de presión mediante el empleo de la aspersion durante el decapado aumentará la velocidad de decapado y mejorará la velocidad de degradación de los flóculos.

60 El equipo para realizar el grabado y el decapado opcional depende de la aplicación y de la dimensión del sustrato metálico. En la Figura 5A se muestra un posible montaje para grabar una placa metálica para obtener un panel decorativo. En caso de que fuese necesaria una cinta de estampado, se utilizaría preferiblemente un baño de grabado, a través del cual pasaría a velocidad controlada la cinta metálica que transporta el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV curado.

65

En una realización preferida, la superficie metálica se limpia antes de imprimir la tinta de inyección curable por radiación UV. Esto resulta especialmente deseable cuando la superficie metálica se vaya a manipular a mano y sin guantes. La limpieza quitará las partículas de polvo y la grasa, que podrían interferir con la adhesión de la tinta de inyección curable por radiación UV a la superficie metálica. Aparte de desengrasarla, preferiblemente se introduce rugosidad en la superficie metálica por cepillado o micrograbado. Por lo general, esto mejorará la adhesión de la tinta de inyección curable por radiación UV a la superficie metálica, lo que se traducirá en una resistencia al grabado mejorada.

#### Elementos de estampado

El elemento de estampado se utiliza preferiblemente para estampar un relieve en una superficie blanda o en una superficie que se ha reblandecido, por ejemplo, calentándola

Para el elemento de estampado puede escogerse la forma que se desee. Por ejemplo, puede tener forma de rodillo de estampado.

En una realización preferida, el elemento de estampado tiene forma de plancha. Una forma así es especialmente indicada para fabricar paneles decorativos, tales como laminados para suelos de madera, porque permite hacer coincidir fácilmente el motivo decorativo de un conjunto laminado con el correspondiente relieve estampado de una plancha de estampado. La forma de plancha también es conveniente a la hora de seleccionar un dispositivo de impresión por inyección de tinta adecuado. Las impresoras de inyección de tinta de formato ancho mediante curado por radiación UV son muy comunes, por ejemplo, para aplicaciones de letreros y carteles, a diferencia de los dispositivos de impresión por inyección de tinta para imprimir sobre un rollo.

En una realización preferida, el elemento de estampado tiene forma de cinta. Una forma así resulta muy conveniente a la hora de estampar rollos laminados. El motivo decorativo para estos rollos laminados preferiblemente es impreso por inyección de tinta por un dispositivo de impresión por inyección de tinta de una sola pasada en línea, seguido por la cinta de estampado, ya preparada, que transporta un relieve correspondiente al motivo decorativo impreso por inyección de tinta y lo estampa en coincidencia con el motivo decorativo en al menos la capa protectora del conjunto laminado. La cinta de estampado también puede ser una cinta de las denominadas infinitas.

Los elementos de estampado pueden utilizarse ventajosamente en la producción de superficies decorativas, tales como laminados para suelos, rollos de PVC sin costuras y productos similares. No existe, no obstante, ninguna limitación en cuanto al tipo de aplicación. Los elementos de estampado también pueden emplearse en la industria de la acuñación para fabricar monedas, las cuales normalmente presentan algún tipo de decoración al lado de su valor, o para estampar distintos tipos de sustratos, como la polipiel, el papel decorativo, materiales de embalaje, láminas para mobiliario, baldosas de cerámica, planchas de PVC, planchas de MDF, paneles de madera, vinilo acolchado, papel para envolver regalos e incluso obras de arte.

Tampoco hay limitación alguna en cuanto al tipo de metal empleado como sustrato inicial para el elemento de estampado. Sin embargo, en aplicaciones industriales preferiblemente se utiliza acero inoxidable. Dependiendo de la aplicación, otros metales apropiados incluyen el aluminio, el latón, el cobre, las aleaciones Inconel, el manganeso, el níquel, la plata, el acero, el cinc y el titanio. Cabe indicarse que, tal y como se utiliza en la presente memoria, el término metal incluye aleaciones.

#### Procedimientos para la fabricación de superficies decorativas estampadas

En una realización preferida, el elemento de estampado se utiliza para fabricar superficies decorativas.

Un procedimiento de fabricación de una superficie decorativa estampada, preferiblemente un panel decorativo, según una realización preferida de la invención incluye los pasos de:

- fabricar un elemento de estampado (5) para superficies decorativas tal y como se ha descrito anteriormente,
- imprimir por inyección de tinta sobre un sustrato un motivo decorativo (10) en correspondencia con el relieve del elemento de estampado, y
- prensar en caliente (8) el elemento de estampado (5) sobre un conjunto laminado que incluye el sustrato con el motivo decorativo (10) en coincidencia con el relieve del elemento de estampado.

En una realización preferida, el conjunto laminado incluye uno o más papeles impregnados con resina. La resina es preferiblemente una resina termocurable seleccionada del grupo que consta de resinas basadas en melamina-formaldehído, resinas basadas en urea-formaldehído y resinas basadas en fenol-formaldehído.

En otra realización preferida, el conjunto laminado incluye láminas termoplásticas, preferiblemente una o más láminas de cloruro de polivinilo. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de un procedimiento para fabricar tal conjunto.

Superficies decorativas

Las superficies decorativas pueden presentarse en forma de superficies decorativas sin costuras, tales como rollos de PVC decorativo, pero preferiblemente son paneles decorativos. En el caso de una superficie decorativa para suelos o paredes, el panel decorativo incluye una lengüeta y una ranura. Los paneles decorativos se seleccionan preferiblemente del grupo formado por paneles para cocina, paneles para suelos, paneles para mobiliario, paneles para techos y paneles para paredes.

En general, un panel decorativo (14) contiene una capa base (11), que en un lado cuenta con una capa decorativa (10) cubierta por una capa protectora (9) que tiene un relieve estampado, mientras que en el otro lado de la capa base (11) se proporciona una capa posterior (12) para evitar que el panel se arrolle.

En una realización, un panel decorativo obtenido mediante el procedimiento según la presente invención incluye un motivo decorativo impreso por inyección de tinta sobre un papel impregnado con resina. Tales capas decorativas (10) pueden, por ejemplo, realizarse mediante un procedimiento de impresión por inyección de tinta como divulgado en el documento **EP 2865527 A** (AGFA GRAPHICS). La capa base 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 base es un tablero de aglomerado de media o de alta densidad.

La capa decorativa (10), la capa protectora (9) y una capa posterior opcional (12) pueden todas incluir un papel impregnado con resina. En el documento **US 6709764** (ARJO WIGGINS) también se divulgan láminas de papel adecuadas que tienen una gran porosidad y su proceso de fabricación.

La impregnación con resina puede llevarse a cabo antes o después de la impresión por inyección de tinta del motivo decorativo. Cuando la impresión por inyección de tinta se lleva a cabo antes de la impregnación con resina, preferiblemente se utiliza una capa receptora de tinta que incluye un aglutinante polimérico, como alcohol polivinílico, y un pigmento, como sílice, para mejorar la calidad de imagen del motivo decorativo.

La resina es preferiblemente una resina termocurable seleccionada 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.

En otra realización, un panel decorativo obtenido mediante el procedimiento según la presente invención incluye un motivo decorativo impreso por inyección de tinta entre dos láminas termoplásticas, en el que al menos una de estas dos láminas termoplásticas es una lámina transparente. Por ejemplo, el motivo decorativo impreso por inyección de tinta entre puede estar presente sobre una primera lámina termoplástica que forma la capa decorativa (10) y una segunda lámina transparente como la capa protectora (9), y preferiblemente también una capa base (11) para aumentar la rigidez del panel. La primera lámina termoplástica es preferiblemente una lámina termoplástica opaca, más preferiblemente una lámina termoplástica opaca blanca para mejorar la calidad de imagen y enmascarar defectos en la capa base.

En una realización más preferida, el panel decorativo incluye una lengüeta y una ranura que le permiten acoplarse sin pegamento con paneles decorativos que comprenden una lengüeta y ranura similares. En una realización más preferida, la lengüeta (15) y la ranura (16) son parte de la capa base (11). Los paneles decorativos que incluyen una lengüeta y una ranura con una forma especial 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).

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).

A panel decorativo, como un panel para suelos, tiene una única capa decorativa. Sin embargo, puede aplicarse una capa decorativa sobre ambos lados de una capa base. Esto es especialmente deseable en el caso de paneles decorativos para mobiliario. En tal caso, preferiblemente también se aplica una capa protectora sobre ambas capas decorativas presentes en ambos lados de la capa base.

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

Tintas de inyección curables por radiación UV

5 La tinta de inyección curable por radiación UV se imprime sobre la superficie metálica como motivo decorativo. Como es resistente al grabado, el metal que hay debajo también queda protegido contra el grabado.

10 La tinta de inyección curable por radiación UV puede ser catiónicamente curable, pero es preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación UV por radicales libres. La tinta de inyección curable por radiación UV puede curarse por haz de electrones, pero se cura preferiblemente mediante luz UV.

Tintas de inyección curables por radiación UV no decapadas

15 En una primera realización, la tinta de inyección curable por radiación UV, que preferiblemente contiene un colorante, no se quita tras el grabado. La ventaja de ello es que se facilita el montaje en una prensa calefactora.

Tintas de inyección curables por radiación UV decapables

20 En una segunda realización más preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV se decapa tras el grabado. Esto significa que la tinta de inyección curable por radiación UV es resistente al grabado pero no al decapado. Para conseguirlo, se necesita una composición de tinta de inyección curable por radiación UV específica.

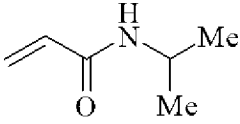
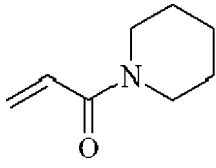
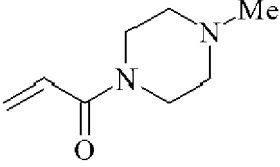
25 En una segunda realización particularmente preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV incluye una composición polimerizable en la que al menos el 80% en peso, preferiblemente al menos el 90% en peso y lo más preferiblemente el 100% en peso de la composición polimerizable consta de:

- a) entre el 15,0% en peso y el 70,0% en peso de una acrilamida,
- b) entre el 20,0% en peso y el 75,0% en peso de un acrilato polifuncional, y
- 30 c) entre el 1,0% en peso y el 15,0% en peso de un (met)acrilato monofuncional que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

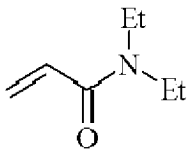
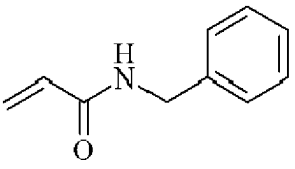
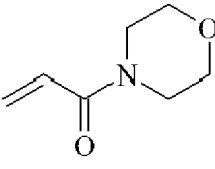
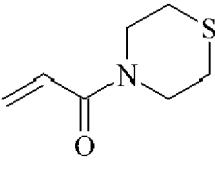
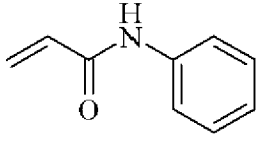
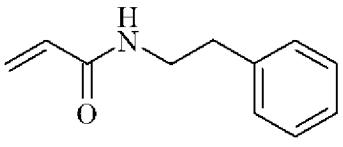
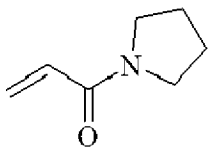
35 La tinta de inyección curable por radiación UV como preferida anteriormente incluye al menos entre el 15,0% en peso y el 70,0% en peso, preferiblemente al menos entre el 20,0% en peso y el 65,0% en peso y lo más preferiblemente entre al menos el 30,0% en peso y el 60,0% en peso de una acrilamida en la composición polimerizable, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable. Puede utilizarse una única acrilamida o una mezcla de acrilamidas. En la Tabla 1 se divulgan acrilamidas preferidas.

40

**Tabla 1**

AA-1	
AA-2	
AA-3	



AA-4	
AA-5	
AA-6	
AA-7	
AA-8	
AA-9	
AA-10	

En una realización preferida, la acrilamida es una acrilamida cíclica. En la realización lo más preferida de la tinta de inyección curable por radiación UV, la acrilamida es morfolina de acrililo.

5 La tinta de inyección curable por radiación UV como preferida anteriormente incluye al menos entre el 20,0% en peso y el 75,0% en peso, preferiblemente entre al menos el 30,0% en peso y el 65,0% en peso y lo más preferiblemente entre al menos el 40,0% en peso y el 55,0% en peso de un acrilato polifuncional en la composición polimerizable, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

10

Puede utilizarse un único acrilato polifuncional o una mezcla de acrilatos polifuncionales.

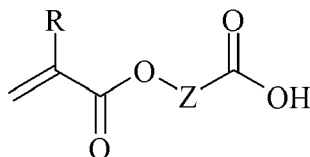
15

En una realización preferida, el acrilato polifuncional se selecciona del grupo que consta de diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol (2x propoxilado), tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, diacrilato de tripropilenglicol, tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado y diacrilato de polietilenglicol.

En la realización lo más preferida de la tinta de inyección curable por radiación UV, el acrilato polifuncional incluye un diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol.

5 La tinta de inyección curable por radiación UV preferida anteriormente incluye al menos entre el 1% en peso y el 15% en peso, preferiblemente entre al menos el 2% en peso y el 12% en peso y lo más preferiblemente entre al menos el 4% en peso y el 8% en peso de un (met)acrilato que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico en la composición polimerizable, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

10 Entre los ejemplos adecuados del (met)acrilato monofuncional que contiene un grupo ácido carboxílico se incluye un compuesto representado por la Fórmula (I):



15 Fórmula (I),

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno, y Z representa un grupo orgánico divalente.

20 Ejemplos preferidos de Z son  $-(\text{CH}_2)_n-$  [en el que n representa un número entero de 2 a 12],  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-Z}'-$  [en el que Z' representa un grupo orgánico divalente seleccionado de los siguientes],  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_n-$  [en el que n representa un número entero de 1 a 12],  $-(\text{CH}_2)_n\text{-C}_6\text{H}_4-$  [en el que n representa un número entero de 1 a 12], y  $-(\text{CH}_2)_n\text{-O-C}_6\text{H}_4-$  [en el que n representa un número entero de 1 a 12], y en el que \* representa un sitio de enlace.

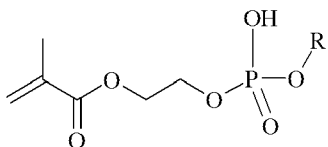
25 En la Tabla 2 se divulgan ejemplos preferidos del (met)acrilato que contiene un grupo ácido carboxílico.

**Tabla 2**

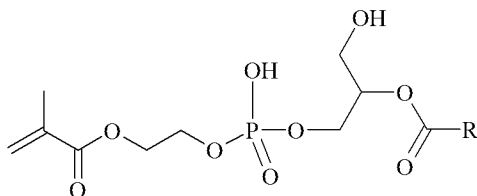
MC-1	
MC-2	
MC-3	
MC-4	

30 Entre los ejemplos preferidos del (met)acrilato que contiene un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico se incluyen fosfato de 2-(metacrililoxi)etilo, fosfato de metacrilato de hidroxietilo y fosfato de bis-(2-metacriloil-oxietilo).

35 Ejemplos preferidos del (met)acrilato que contiene un grupo ácido fosfórico son compuestos según la Fórmula P-1 o la Fórmula P-2:



Fórmula P-1, y



Fórmula P-2,

5

10 en las que R representa  $C_nH_{2n+1}$ , en el que n representa un número entero entre 6 y 18.

En la Tabla 3 se divulgan ejemplos preferidos del (met)acrilato que contiene un grupo ácido fosfórico.

Tabla 3

15

MP-1	<p style="text-align: center;">en el que n = 2 a 8</p>
MP-2	<p style="text-align: center;">en el que n = 2 a 8</p>
MP-3	

En una realización particularmente preferida de la tinta de inyección curable por radiación UV, el (met)acrilato que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico se selecciona del grupo que consta de acrilato de 2-carboxietilo, succinato de 2-acriloiletilo y fosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo.

20

Tintas de inyección curables por radiación UV solubilizables

En una tercera realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV es solubilizada por la disolución de decapado, lo cual significa que no hay que filtrar ningún flóculo de la solución de decapado como en la realización anterior.

25

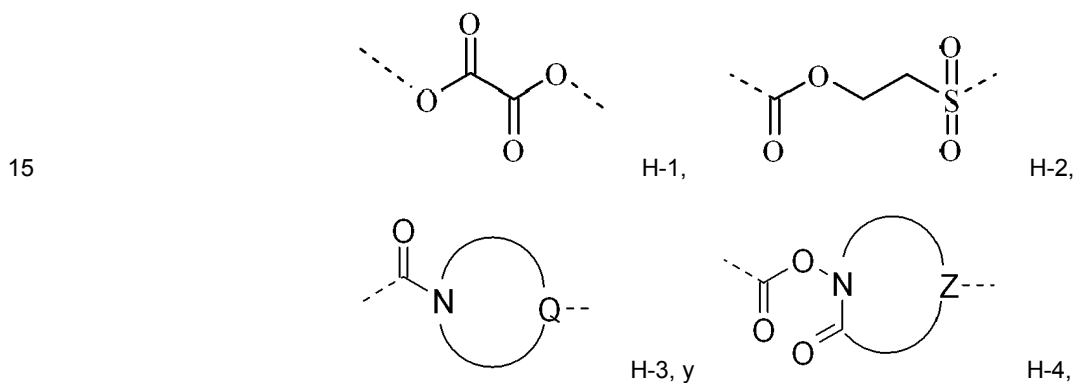
Una tinta de inyección curable por radiación UV preferida para esta tercera realización contiene a) uno o más fotoiniciadores, b) opcionalmente un colorante que, preferiblemente, se decolora a un pH de más de 10, c) uno o más monómeros u oligómeros polifuncionales hidrolizables que comprenden al menos un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables del monómero u oligómero polifuncional, y d) uno o más monómeros controladores de la absorción de agua que son un monómero monofuncional o difuncional que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un

30

grupo hidroxilo, un grupo óxido de etileno o un grupo óxido de oligoetileno, un grupo amina terciaria, un grupo ácido que tiene un  $pK_a$  mínimo de 3 y un grupo heterocíclico aromático o no aromático pentagonal a heptagonal.

5 Los monómeros u oligómeros polifuncionales hidrolizables son responsables de la degradación del motivo de tinta de inyección curada en la solución de decapado, lo cual tiene como resultado que el motivo de tinta de inyección curada se disuelve totalmente en la solución de decapado. No obstante, para lograr tiempos de fabricación aceptables, es necesario incluir un segundo monómero. Los monómeros que controlan la absorción de agua están detrás del hinchado del motivo de tinta curada en la solución de decapado. Esto acelera la disolución del motivo de tinta curada por parte del álcali presente en la solución de decapado.

10 En una realización preferida, dicho al menos un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables del monómero u oligómero polifuncional se selecciona del grupo que consta de las Fórmulas H-1 a H-4:



20 en las que Q representa los átomos necesarios para formar un grupo cíclico aromático pentagonal, Z representa los átomos necesarios para formar un grupo cíclico pentagonal o hexagonal y las líneas discontinuas representan los enlaces al resto del monómero u oligómero polifuncional.

25 En otra realización preferida, dicho al menos un grupo alcalinamente hidrolizable H-3 se selecciona del grupo que consta de un grupo imidazol, un grupo benzimidazol, un grupo triazol y un grupo benzotriazol.

En otra realización preferida, dicho al menos un grupo alcalinamente hidrolizable H-4 se selecciona del grupo que consta de un grupo succinimida y un grupo ftalimida.

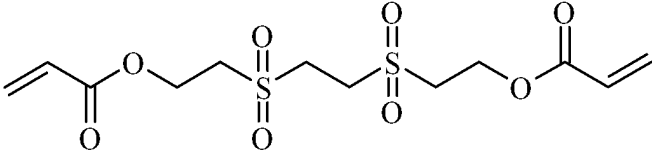
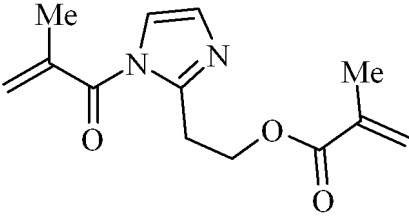
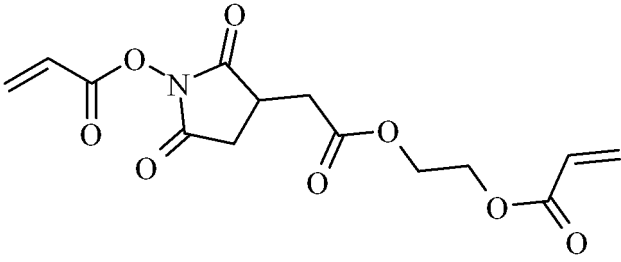
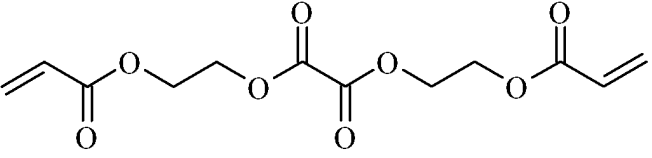
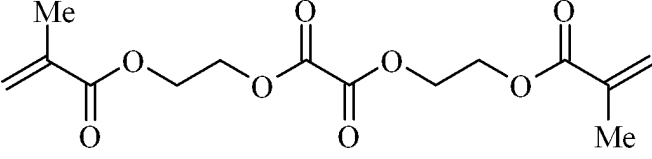
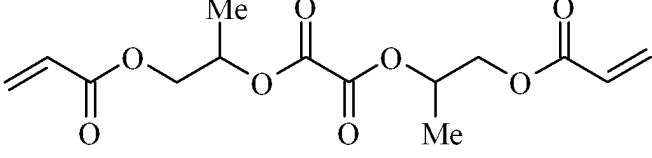
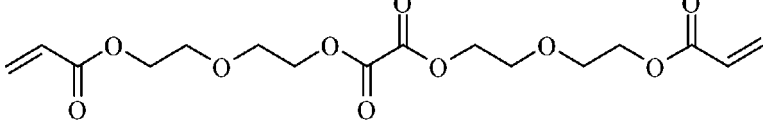
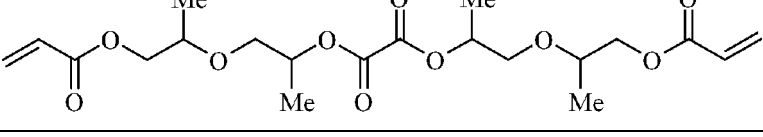
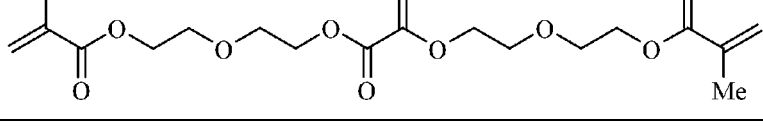
30 En una realización particularmente preferida, dicho al menos un grupo alcalinamente hidrolizable es un grupo éster de oxalato.

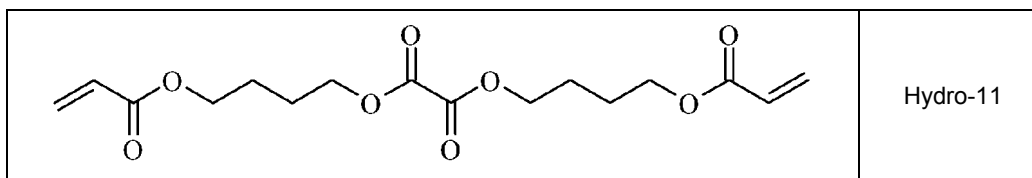
35 Los uno o más monómeros u oligómeros polifuncionales hidrolizables contienen preferiblemente grupos polimerizables que se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida, un grupo metacrilamida, un grupo estireno, un grupo maleato, un grupo fumarato, un grupo itaconato, un grupo éter vinílico, un grupo éster vinílico, un grupo éter alílico y un grupo éster alílico.

40 En la siguiente Tabla 4 se listan ejemplos típicos de monómeros y oligómeros polifuncionales hidrolizables que comprenden al menos un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables de los monómeros y oligómeros hidrolizables, sin limitarse a los mismos.

**Tabla 4**

	<p>Hydro-1</p>
--	----------------

	Hydro-2
	Hydro-3
	Hydro-4
	Hydro-5
	Hydro-6
	Hydro-7
	Hydro-8
	Hydro-9
	Hydro-10



5 Los uno a más monómeros u oligómeros polifuncionales hidrolizables que comprenden al menos un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables del monómero u oligómero polifuncional está preferiblemente presente en la tinta de inyección curable por radiación UV en una cantidad de al menos el 25% en peso, más preferiblemente en una cantidad de al menos el 30% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

10 La tinta de inyección curable por radiación UV de la tercera realización contiene uno o más monómeros controladores de la absorción de agua. Un monómero controlador de la absorción de agua es un monómero monofuncional o difuncional que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un grupo hidroxilo, un grupo óxido de etileno o un grupo óxido de oligoetileno, un grupo amina terciaria, una función ácida que tiene un  $pK_a$  mínimo de 3 y un heterociclo aromático o no aromático pentagonal a heptagonal.

15 En una realización preferida, dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua contienen al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un grupo hidroxilo, un grupo óxido de etileno o un grupo óxido de oligoetileno, un grupo ácido carboxílico, un grupo fenólico, un grupo lactama pentagonal a heptagonal y un grupo morfolina.

20 En la realización lo más preferida, dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua contienen al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un grupo óxido de etileno o un grupo óxido de oligoetileno, un grupo hidroxilo y un grupo morfolina.

El monómero controlador de la absorción de agua es preferiblemente un monómero monofuncional.

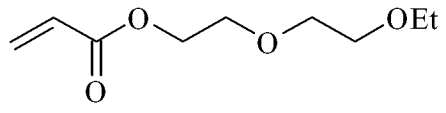
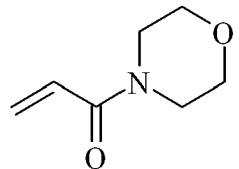
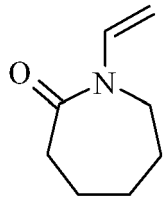
25 Dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua incluyen preferiblemente un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato, un grupo metacrilato, un grupo acrilamida y un grupo metacrilamida.

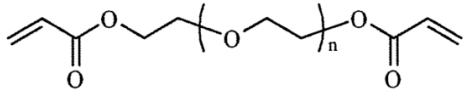
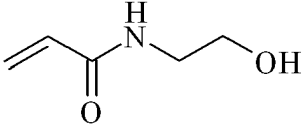
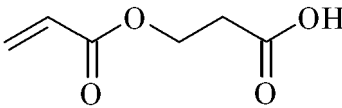
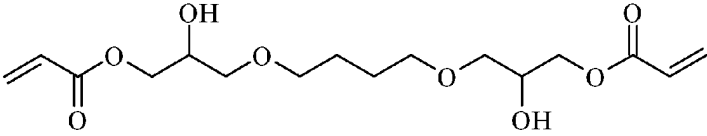
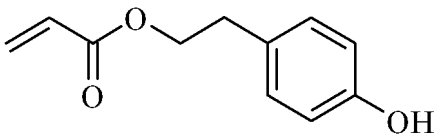
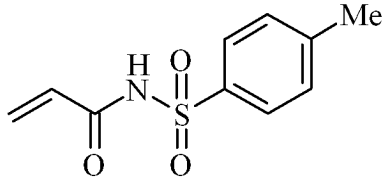
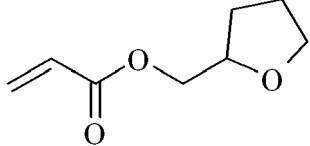
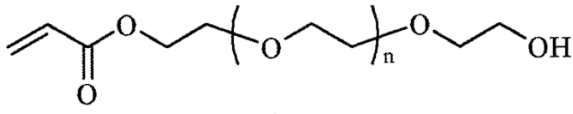
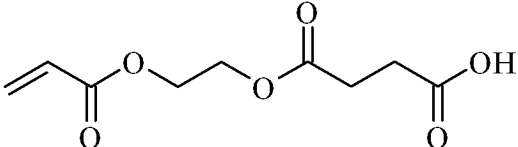
30 Dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua incluyen preferiblemente un grupo polimerizable seleccionado del grupo que consta de un grupo acrilato y un grupo acrilamida.

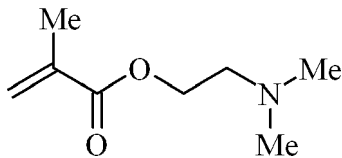
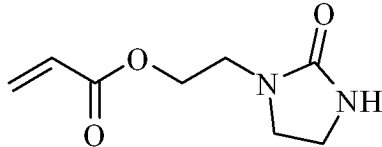
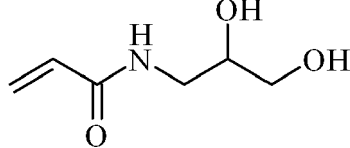
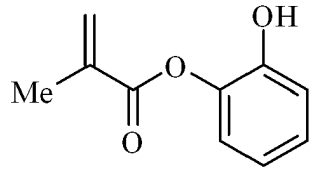
En la siguiente Tabla 5 se listan monómeros controladores de la absorción de agua adecuados, sin limitarse a los mismos.

35

Tabla 5

	Mono-1
	Mono-2
	Mono-3

 <p style="text-align: center;">N = 4 de promedio</p>	Mono-4
	Mono-5
	Mono-6
	Mono-7
	Mono-8
	Mono-9
	Mono-10
 <p style="text-align: center;">N = 4 de promedio</p>	Mono-11
	Mono-12

	Mono-13
	Mono-14
	Mono-15
	Mono-16

Dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua están preferiblemente presentes en la tinta de inyección curable por radiación UV en una cantidad de al menos el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

5 Para conseguir una impresión por inyección de tinta fiable, la viscosidad de las tintas de inyección curables por radiación UV no supera, preferiblemente, los 20 mPa.s a 45°C, más preferiblemente se encuentra entre 1 y 18 mPa.s a 45°C y lo más preferiblemente se encuentra entre 4 y 14 mPa.s a 45°C.

10 Para conseguir una buena adhesión y calidad de imagen, la tensión superficial de las tintas de inyección curables por radiación UV se encuentra, preferiblemente, en el intervalo de 18 mN/m a 70 mN/m a 25°C, más preferiblemente en el intervalo de alrededor de 20 mN/m a de alrededor de 40 mN/m a 25°C.

#### Otros compuestos polimerizables

15 En el caso de la primera realización en la que la tinta de inyección curable por radiación UV no se decapa, no existe ninguna limitación real en cuanto a la composición polimerizable, siempre y cuando la tinta de inyección sea resistente al grabado. Debería resultar evidente que en un proceso de fabricación sin decapado también puede usarse una tinta de inyección de las segunda y tercera realizaciones.

20 La tinta de inyección curable por radiación UV de la segunda realización puede contener otros compuestos polimerizables distintos de aquellos divulgados anteriormente. Pueden estar presentes en la tinta de inyección curable por radiación UV en una cantidad entre el 0% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente en una cantidad hasta el 15% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad hasta el 10% en peso, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable.

25 Además de dichos uno o más monómeros y oligómeros polifuncionales hidrolizables y dichos uno o más monómeros controladores de la absorción de agua, la tinta de inyección curable por radiación UV de la tercera realización puede también contener uno o más otros monómeros y oligómeros, pero, preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación UV consta de uno o más monómeros y oligómeros polifuncionales hidrolizables y uno o más monómeros controladores de la absorción de agua.

30 La tinta de inyección curable por radiación UV de la tercera realización puede contener uno o más otros monómeros y oligómeros que, preferiblemente, están presentes en la tinta de inyección curable por radiación UV en una cantidad de no más del 25% en peso, más preferiblemente de no más del 15% en peso y lo más preferiblemente en una cantidad entre el 0% en peso y el 10% en peso con respecto al peso de la tinta de inyección curable por radiación UV.



Los otros compuestos polimerizables de las tintas de inyección curables por radiación UV descritas anteriormente pueden ser monómeros y oligómeros que pueden poseer diferentes grados de funcionalidad, y puede utilizarse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación UV puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros.

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

#### 10 Colorantes

La tinta de inyección curable por radiación UV puede ser una tinta de inyección sustancialmente incoloro, pero, preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación UV incluye al menos un colorante. El colorante hace que la máscara temporal resulte claramente visible para el fabricante del elemento de estampado, lo cual permite inspeccionar la calidad visualmente.

El colorante puede ser un pigmento o un tinte, pero preferiblemente es un tinte que no sea blanqueado en el paso de curado por radiación UV durante el proceso de impresión por inyección de tinta de la tinta de inyección curable por radiación UV. En general, los tintes sufren de más decoloración que los pigmentos, pero no crean problemas de eyección. Sin embargo, el colorante es, lo más preferiblemente, un tinte que sobrevive al paso de curado por radiación UV durante el proceso de impresión por inyección de tinta. A diferencia de los pigmentos y los dispersantes, un tinte normalmente no genera ningún sedimento en las soluciones de grabado y de decapado.

Se ha constatado que los tintes de antraquinona solo sufren una decoloración mínima en las condiciones de curado por radiación UV empleadas en la impresión por inyección de tinta con curado mediante radiación UV.

Los pigmentos 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.

En los párrafos [0128] a [0138] del documento **WO 2008/074548** (AGFA GRAPHICS) se divulgan pigmentos adecuados.

Las partículas de pigmento en las tintas de inyección 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. Lo más preferiblemente, el tamaño medio de las partículas de pigmento no supera los 150 nm. Preferiblemente, el tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica.

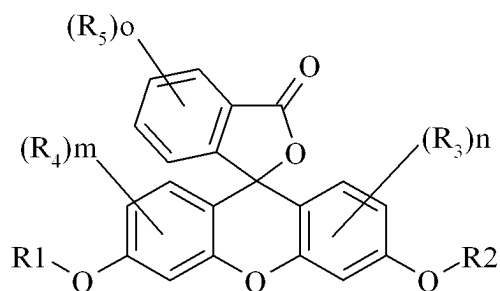
En una realización particularmente preferida, el colorante en la tinta de inyección curable por radiación UV es un tinte de antraquinona, como Macrolex™ Blue 3R (CASRN 325781-98-4) de LANXESS.

Entre otros tintes preferidos se incluyen el cristal violeta y un tinte de ftalocianina de cobre.

En una realización preferida, el colorante de la tinta de inyección es un tinte que se decolora a un pH de más de 10.

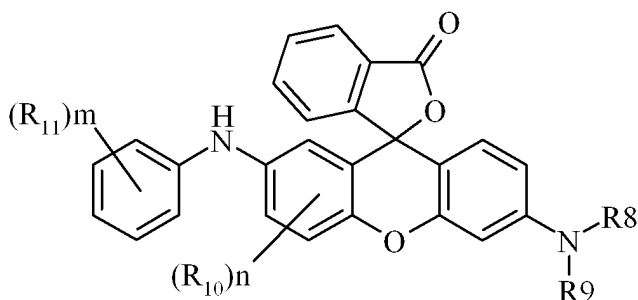
En una realización preferida, el colorante se disuelve en la tinta de inyección curable por radiación, es decir, es un tinte. En comparación con los pigmentos, los tintes permiten una decoloración mucho más rápida. Tampoco crean problemas de estabilidad de dispersión en la tinta de inyección por sedimentación.

En una primera realización preferida, el colorante se representa por la forma abierta de un colorante leuco basado en lactona. En otra realización preferida, los colorantes leuco son colorantes leuco según la Fórmula (I) a (VIII).



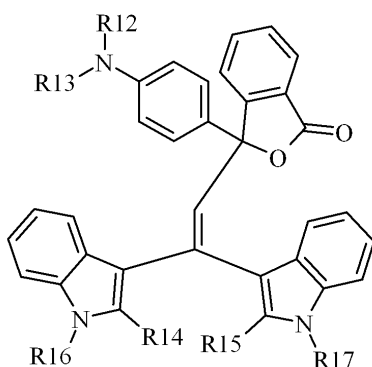
Fórmula (I),

5 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, n y m representan independientemente un número entero de 0 a 3, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alcoxi y un halógeno, R<sup>5</sup> se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, un halógeno, un grupo alcoxi, un éster, una amida, una amina y un y un ácido carboxílico, y o representa un número entero de 0 a 4.



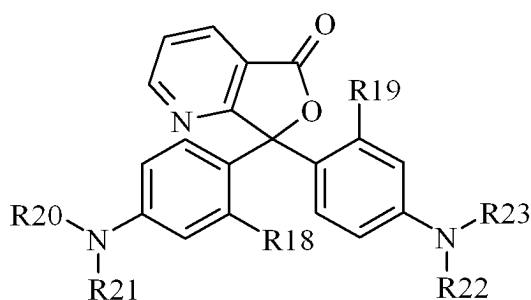
Fórmula (II)

15 en la que R8 y R9 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R10 y R11 se seleccionan independientemente entre un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido y un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, n representa un número entero de 0 a 3, y m representa un número entero de 0 a 5.



Fórmula (III),

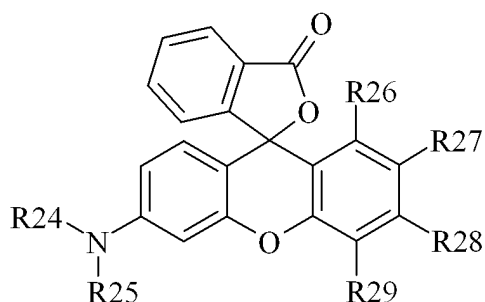
25 en la que R12, R13, R16 y R17 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R14 y R15 se seleccionan independientemente del grupo que consta de hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido.



Fórmula (IV),

5

en la que R20 a R23 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R18 y R19 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido y un grupo alcoxi.

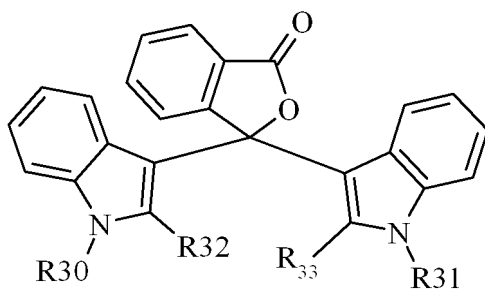


Fórmula (V),

10

en la que R24 y R25 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R26 a R29 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido y un grupo formado por dos de los grupos R26 a R29 que forman un anillo aromático sustituido o no sustituido.

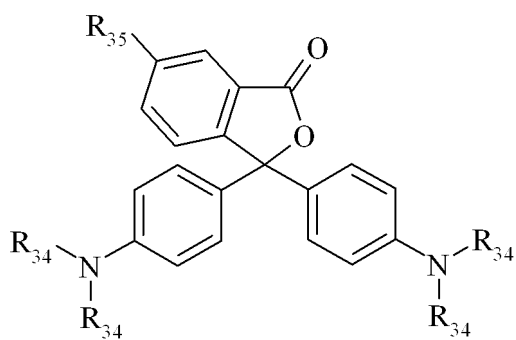
15



Fórmula (VII),

20

en la que R30 a R33 representan independientemente un grupo seleccionado del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido.



Fórmula (VIII),

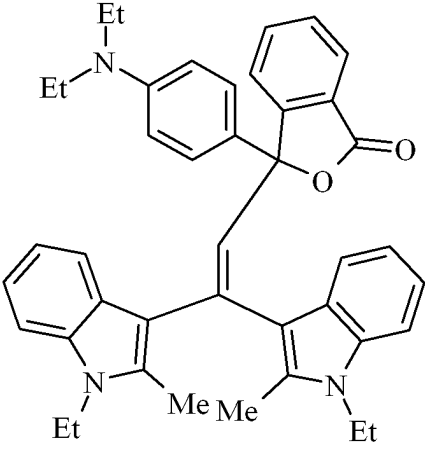
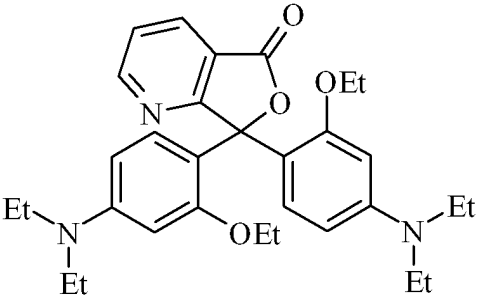
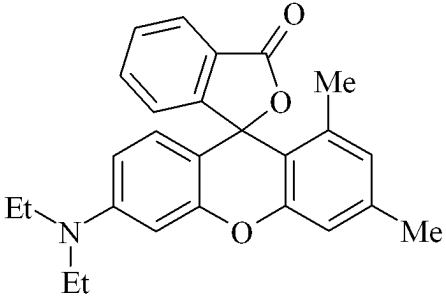
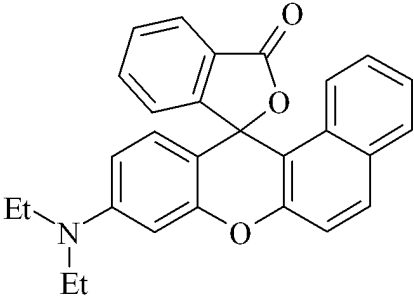
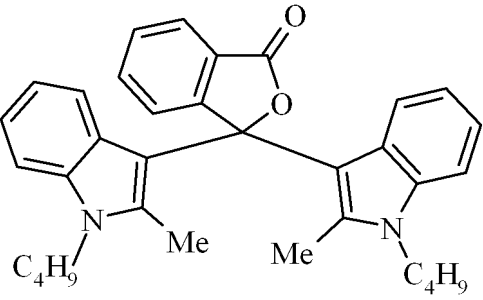
5 en la que R<sub>34</sub> se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R<sub>35</sub> se selecciona del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alcoxi, un grupo dialquilamino, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido.

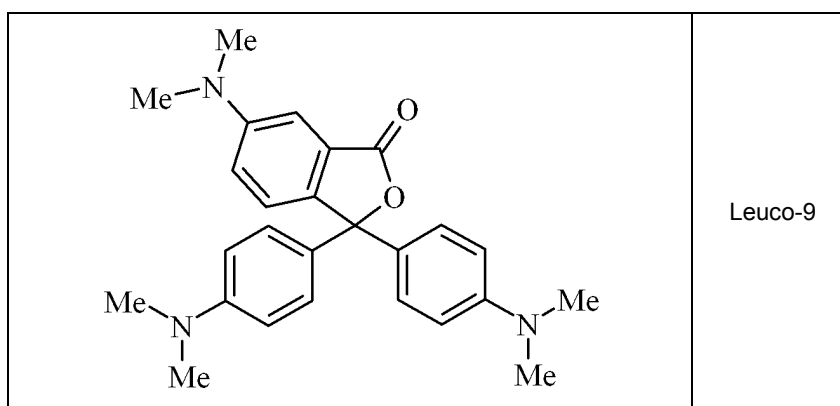
10

En la siguiente Tabla 6 se listan ejemplos típicos de colorantes leuco basados en lactona, sin limitarse a los mismos.

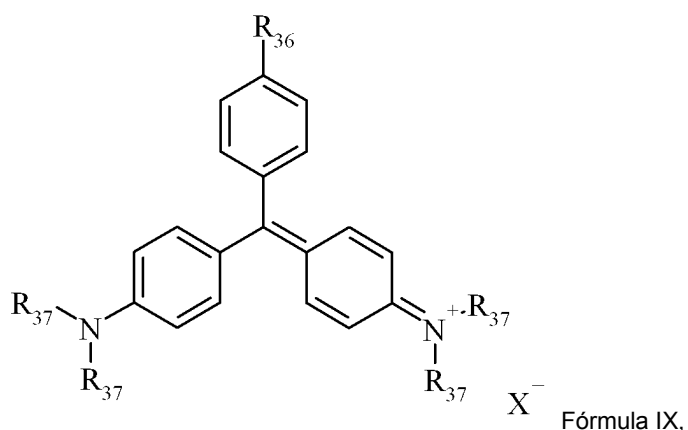
Tabla 6

	Leuco-1
	Leuco-2
	Leuco-3

	Leuco-4
	Leuco-5
	Leuco-6
	Leuco-7
	Leuco-8



En una segunda realización preferida, el colorante se representa por un colorante de triarilmetano, más preferiblemente un colorante de triarilmetano según la Fórmula (IX).

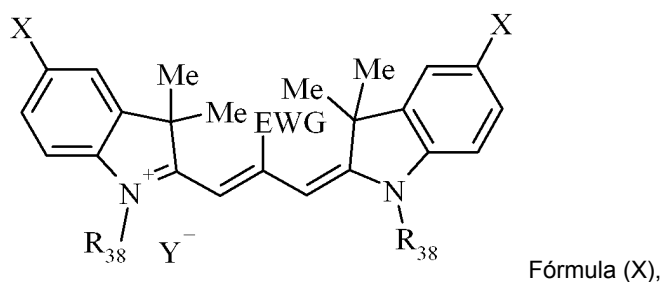


5

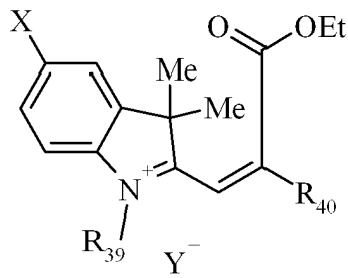
en la que R36 se selecciona del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo dialquilamino, un grupo diarilamino, un grupo alquilarilamino, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R37 se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, y X representa un contraión para compensar la carga positiva.

15

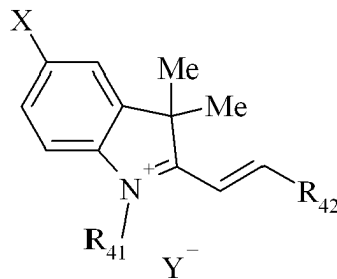
En una tercera realización preferida, el colorante se representa por un colorante de cianina, un colorante de merocianina y un colorante oxonol. Son particularmente preferidos los colorantes de cianina según la fórmula general (X) a (XIII).



20



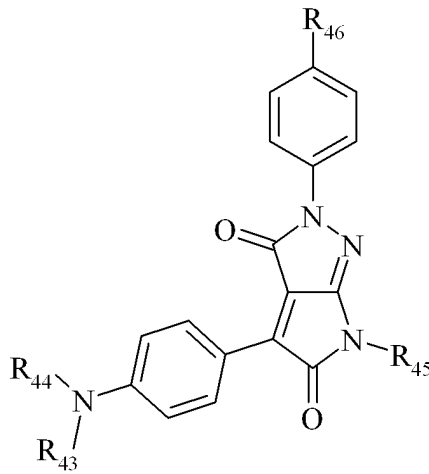
Fórmula (XI), y



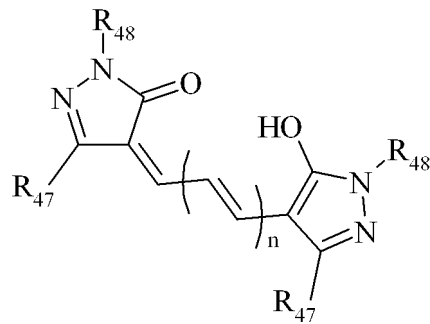
Fórmula (XII),

5 en las que X representa un grupo seleccionado de un hidrógeno, un nitrilo, un nitro, un halógeno y una sulfona, EWG  
 10 representa un grupo aceptor de electrones, preferiblemente un grupo éster, R38, R39 y R41 representan  
 independientemente un grupo alquilo sustituido o no sustituido, R40 y R42 se seleccionan independientemente del  
 grupo que consta de un grupo arilo sustituido o no sustituido y un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido y Y  
 representa representa un contraión para compensar la carga positiva.

Otros colorantes preferidos se representan por las Fórmulas (XIII) y (XIV):



Fórmula (XIII)



Fórmula (XIV),

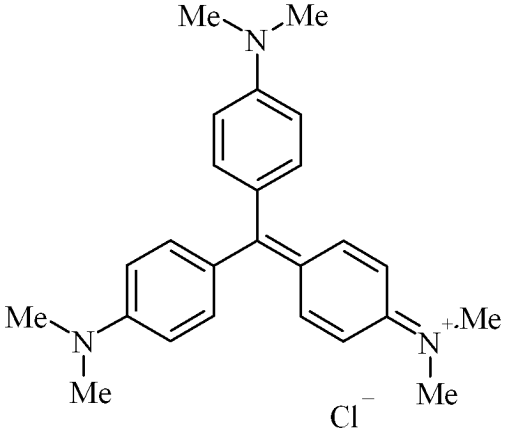
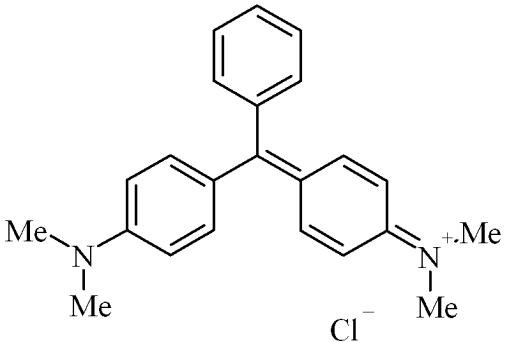
en las que R43, R44 y R45 se seleccionan independientemente del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o

- no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R46 se selecciona del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alcoxi, un halógeno, un grupo carboxi o un éster del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, R47 se selecciona del grupo que consta de un hidrógeno, un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido, un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido, un grupo amino, un grupo amida y un grupo sulfonamida, R48 se selecciona del grupo que consta de un grupo alquilo sustituido o no sustituido, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido y un grupo arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido.
- En una realización particularmente preferida, el colorante comprende al menos un sustituyente que es capaz de compatibilizar el colorante o su forma decolorada con una solución de decapado acuosa. Este sustituyente que es capaz de compatibilizar dicho colorante o su forma decolorada se selecciona preferiblemente del grupo que consta de un ácido carboxílico o una sal del mismo, un ácido sulfónico o una sal del mismo, un ácido fosfónico o una sal del mismo, un semiéster de ácido sulfúrico o una sal del mismo, un monoéster o diéster de ácido fosfórico o una sal del mismo, un grupo fenólico, un grupo óxido de etileno y un grupo hidroxilo, siendo particularmente preferidos un ácido carboxílico, un grupo hidroxilo y un grupo óxido de etileno.

En la siguiente Tabla 7 se listan colorantes típicos según la Fórmula (IX) a (XIV), sin limitarse a los mismos.

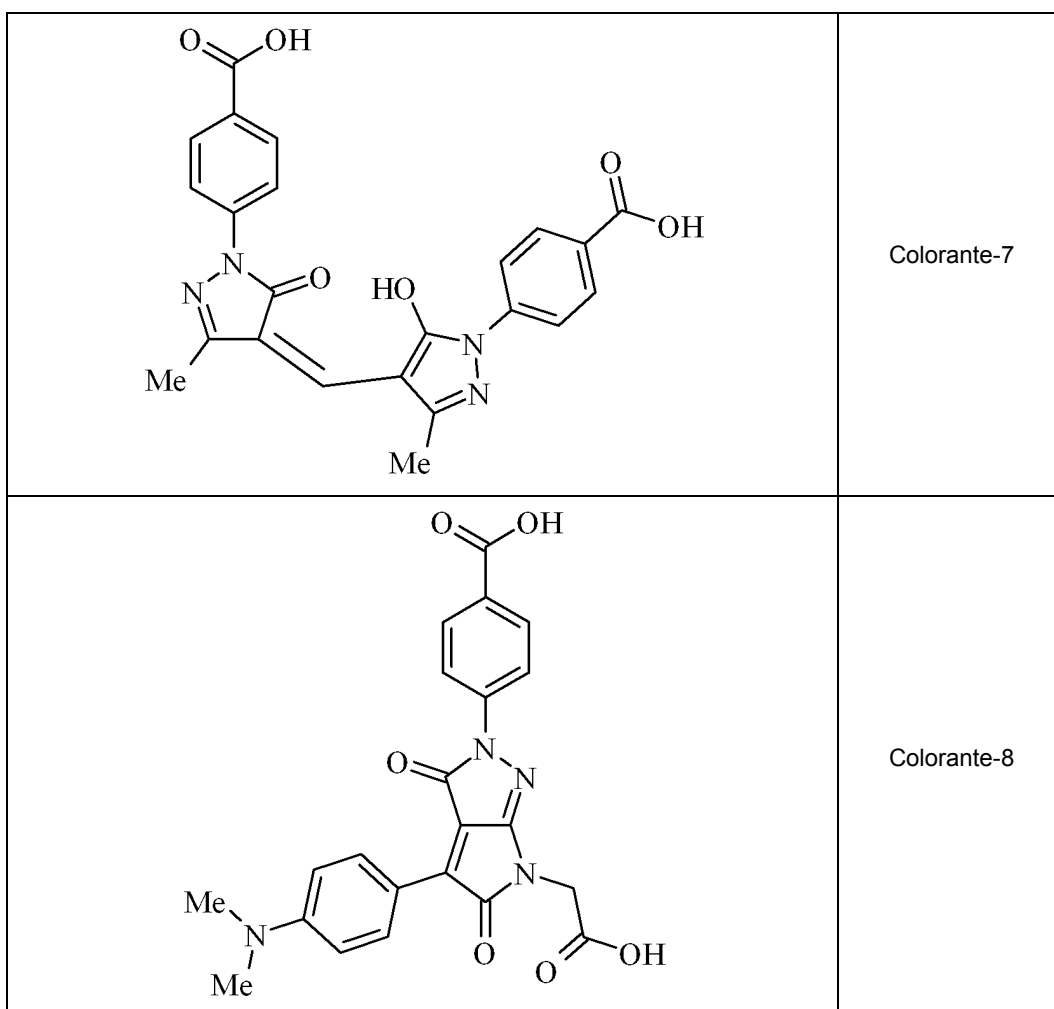
25

Tabla 7

	Colorante-1
	Colorante-2



	<p>Colorante-3</p>
	<p>Colorante-4</p>
	<p>Colorante-5</p>
	<p>Colorante-6</p>



El colorante está presente en la tinta de inyección curable por radiación UV en cantidad suficiente como para impartir un color visible al motivo de tinta curada. En una realización preferida, el colorante está presente en una cantidad de entre el 0,1 y el 6,0% en peso. En el caso de un tinte, normalmente es suficiente una cantidad inferior al 2% en peso, más preferiblemente inferior al 1% en peso, con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

#### Dispersantes poliméricos

10 Cuando la tinta de inyección curable por radiación UV contiene un pigmento de color, la tinta de inyección curable por radiación UV contiene preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento.

15 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),
- 20 • 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,
- 25 • copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

5 Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

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

#### Fotoiniciadores y sistemas de fotoiniciación

20 La tinta de inyección curable por radiación UV contiene al menos un fotoiniciador, pero puede contener un sistema de fotoiniciación que incluye una multitud de fotoiniciadores y/o co-iniciadores.

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

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

35 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-dimetilbenzoi)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetoxibenzoildifenilfosfina, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona o 5,7-diyodo-3-butoxi-6-fluorona.

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

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

60 El fotoiniciador con difusión restringida para la tinta de inyección curable por radiación UV se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador con difusión restringida es un iniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

65 Un fotoiniciador con difusión restringida preferido contiene uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un fotoiniciador del tipo Norrish I seleccionado del grupo que consta de benzoinéteres, bencil cetales, dialcoxiacetofenonas, α-hidroxiálquilfenonas, α-aminoálquilfenonas, óxidos de acilfosfina, sulfuros de acilfosfina, halocetonas, α-halosulfonas y fenilgloxalatos.

Un fotoiniciador con difusión restringida preferido contiene 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.

5 Fotoiniciadores con difusión restringida adecuados son también aquellos descritos en **EP 2065362 A** (AGFA) en los párrafos [0074] y [0075] para fotoiniciadores difuncionales y multifuncionales, en los párrafos [0077] a [0080] para fotoiniciadores poliméricos y en los párrafos [0081] a [0083] para fotoiniciadores polimerizables.

10 Una cantidad preferida de fotoiniciador se encuentra entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente entre el 2% en peso y el 15% en peso y lo más preferiblemente entre el 3% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

15 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta de inyección curable por radiación UV puede contener, además, coiniadores. Ejemplos adecuados de estos coiniadores pueden categorizarse en tres grupos: (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina, (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietyl-4-(dimetilamino)benzoato, 2-(dimetilamino)etylbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etylhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y (3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetylacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetyl-acrilato). Se prefieren aminobenzoatos como coiniadores.

20 Cuando la tinta de inyección curable por radiación UV incluye uno o más coiniadores, estos coiniadores son preferiblemente coiniadores con difusión restringida.

25 Preferiblemente, un coiniador con difusión restringida se selecciona del grupo que consta de coiniadores di- o multifuncionales no poliméricos, coiniadores oligoméricos o poliméricos y coiniadores polimerizables. Más preferiblemente, el coiniador con difusión restringida se selecciona del grupo que consta de coiniadores poliméricos y coiniadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el coiniador de difusión restringida es un coiniador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

30 La tinta de inyección curable por radiación UV incluye preferiblemente un coiniador polimerizable o polimérico basado en amina terciaria.

35 Algunos coiniadores con difusión restringida preferidos son los coiniadores polimerizables descritos en **EP 2053101 A** (AGFA) en los párrafos [0088] y [0097].

40 Las tintas de inyección curables por radiación UV incluyen preferiblemente el coiniador (con difusión restringida) en una cantidad entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, más preferiblemente en una cantidad entre el 0,5% en peso y el 15% en peso, lo más preferiblemente en una cantidad entre el 1% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

#### 45 Inhibidores de polimerización

La tinta de inyección curable por radiación UV puede contener al menos un inhibidor para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.

50 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-butylcatecol, pirogalol y 2,6-di-terc.butyl-4-metilfenol (= BHT).

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

60 Preferiblemente, el inhibidor es un inhibidor polimerizable.

Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la velocidad de 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 5% en peso, más preferiblemente inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

65

Tensioactivos

5 La tinta de inyección curable por radiación UV puede contener al menos un tensioactivo, pero preferiblemente no hay ningún tensioactivo presente. Si no hay ningún tensioactivo presente, la tinta de inyección curable por radiación UV no se extiende bien por la superficie metálica, lo cual permite que se generen finas líneas.

El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y suele añadirse en una cantidad total de menos del 1% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

10 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, dodecilmenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).

20 Los tensioactivos preferidos se selección entre los tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Los tensioactivos de silicona son típicamente siloxanos y pueden ser alcoxlados, modificados con poliéter, hidroxí funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

25 Entre los tensioactivos de silicona comerciales preferidos se incluyen BYK™ 333 y BYK™ UV3510 de BYK Chemie.

En una realización preferida, el tensioactivo es un compuesto polimerizable.

30 Entre los tensioactivos de silicona polimerizables preferidos se incluye un tensioactivo de silicona (met)acrilado. Lo más preferiblemente, el tensioactivo de silicona (met)acrilado es un tensioactivo de silicona acrilado, porque los acrilatos son mas reactivos que los metacrilatos.

En una realización preferida, el tensioactivo de silicona (met)acrilado es un polidimetilsiloxano (met)acrilatado modificado con poliéter o un polidimetilsiloxano (met)acrilatado modificado con poliéster.

35 Preferiblemente, el tensioactivo está presente en la tinta de inyección curable por radiación UV en una cantidad entre el 0% en peso y el 0,05% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

40 La tinta de inyección curable por radiación UV puede eyectarse mediante uno o más de 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.

45 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 según 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.

55 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 plancha metálica. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la plancha metálica se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Dispositivos de curado

65 La tinta de inyección curable por radiación UV puede curarse exponiéndola a radiación actínica, como un haz de electrones o radiación ultravioleta, preferiblemente el motivo decorativo de la tinta de inyección curable por radiación

UV se cura mediante radiación ultravioleta, más preferiblemente utilizando el curado por diodos LED UV.

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

En esta configuración, a excepción de diodos LED UV, 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, por ejemplo 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.

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.

La fuente de radiación puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través del sustrato a curar y que puede ser 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.

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

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

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

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación UV se cura mediante diodos LED UV. El dispositivo de impresión por inyección de tinta contiene uno o más diodos LED UV de una longitud de onda que es preferiblemente superior a 360 nm, preferiblemente uno o más diodos LED UV de una longitud de onda superior a 380 nm y lo más preferiblemente diodos LED UV de una longitud de onda de alrededor de 395 nm.

Asimismo, es posible curar la el motivo de tinta 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.

Para facilitar el curado, el dispositivo de impresión por inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO<sub>2</sub>) 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

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.

**SR606A** es diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR606A en ARKEMA.

**ACMO** es morfolina de acrililo, disponible en RAHN.

**CEA** es acrilato de 2-carboxietilo de ALDRICH.

**CN146** es un oligómero de acrilato de poliéster, disponible bajo el nombre Sartomer™ CN146 en ARKEMA.

**CN823** es un oligómero acrílico, disponible bajo el nombre Sartomer™ CN823 en ARKEMA.

**INHIB** es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización que tiene la siguiente composición:

**Tabla 8**

5

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

**Cupferron™ AL** es N-nitrosofenilhidroxilamina de aluminio de WAKO CHEMICALS LTD.

**Colorante-1** es un colorante de antraquinona, disponible bajo el nombre Macrolex™ Blue 3R en LANXESS.

**Cristal violeta** es un colorante de triarilmetano de ALDRICH.

10 **ITX** es una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona, disponible bajo el nombre Darocur™ ITX en BASF.

**EPD** es etil-4-dimetilaminobenzoato, disponible bajo el nombre Genocure™ EPD en RAHN.

**TPO** es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, un fotoiniciador disponible bajo el nombre Darocur™ TPO en BASF.

15 **IC907** es 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona, un fotoiniciador disponible bajo el nombre Irgacure™ 907 en BASF.

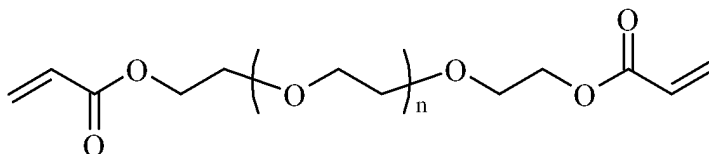
**IC819** es óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, un fotoiniciador disponible bajo el nombre Irgacure™ 819 en BASF.

**VEEA** o acrilato de 2-(2-viniloxi-etoxi)-etilo ha sido suministrado por Nippon Shokubai.

**Acrilato de 4-hidroxibutilo** ha sido suministrado por Nippon Kasei.

20 **PETA** es tetraacrilato de pentaeritritol, disponible bajo el nombre SR295 en SARTOMER.

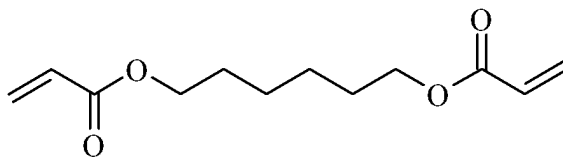
**PEG200DA** es diacrilato de polietilenglicol (MW200), disponible bajo el nombre Sartomer™ SR259 en SARTOMER having n=4:



PEG200DA.

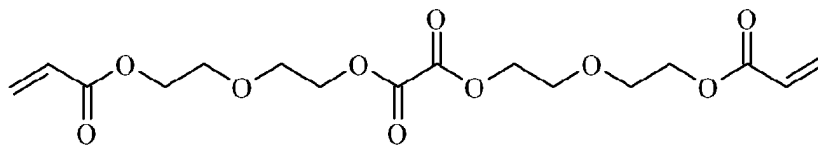
25

**HDDA** es diacrilato de 1,6-hexanodiol, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR238 en SARTOMER:



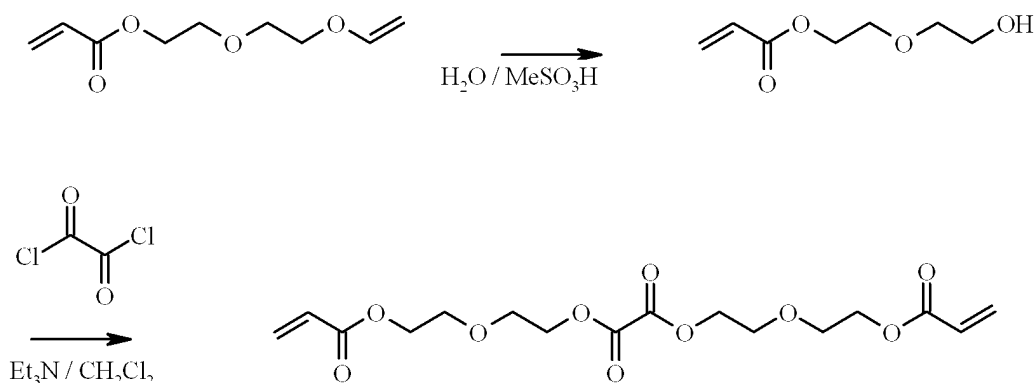
HDDA.

30 **HYDRO-8** es un monómero de oxalato similar a PEG200DA:



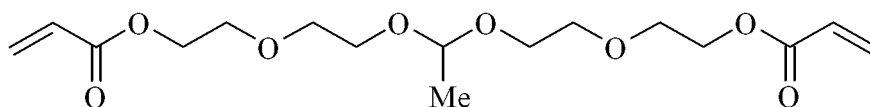
HYDRO-8.

35 La síntesis de bis-[2-(2-acriiloioxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico (HYDRO-8) se llevó a cabo como sigue.



**Primera etapa: síntesis de acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)-etilo.**

- 5 Se disolvieron 55,9 g (0,3 mol) de acrilato de 2-(2-viniloetoxi)-etilo en 100 ml de acetona. A continuación se añadieron 27 g (1,5 mol) de agua y 0,6 g (6 mmol) de ácido metanosulfónico. La reacción se dejó continuar durante 4 horas a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 500 ml de cloruro de metileno y se extrajo con 250 ml de agua. La fracción orgánica se secó sobre  $MgSO_4$  y se evaporó a presión reducida. El acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)-etilo se analizó por cromatografía TLC (Partisil KC18F, provisto por Whatman, eluyente: metanol / 0,5 N NaCl (80/20),  $R_f$ : 0,83, sólo trazas de acrilato de (2-viniloetoxi)-etilo,  $R_f$ : 0,66 y un compuesto según la siguiente estructura,  $R_f$ : 0,9).

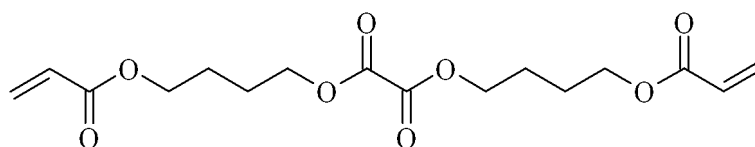


- 15 El acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)-etilo se usó sin purificación adicional.

**Segunda etapa: síntesis de bis-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico.**

- 20 Se disolvieron 30,4 g (0,19 mol) de acrilato de 2-(2-hidroxietoxi)-etilo, 19,8 g (0,196 mol) de trietilamina y 1,3 g (5,7 mmol) de BHT en 140 ml de cloruro de metileno. La solución se enfrió hasta  $-10^\circ C$ . A continuación se añadió gota a gota una solución de 12,1 g (0,095 mol) de cloruro de oxalilo en 70 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a  $-10^\circ C$ . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a  $0^\circ C$  y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se añadió a 200 g de hielo y la mezcla se extrajo con 200 ml de cloruro de metileno. La fracción orgánica se extrajo con 200 ml de una solución de ácido hidrocórico 1N, 200 ml de una solución saturada de  $NaHCO_3$  y 200 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre  $MgSO_4$  y se evaporó a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 rellena con Kromasil Si 60 $\mu$  y cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10) como eluyente. Se aislaron 19,1 g de bis-[2-(2-acriloiloxietoxi)-etil]-éster de ácido oxálico (y: 54%). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Gel de sílice 60 F<sub>254</sub>, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (83/17),  $R_f$ : 0,42) y LC-MS según el método descrito más adelante (tiempo de residencia: 6,6 min., pureza 96,2 área%).

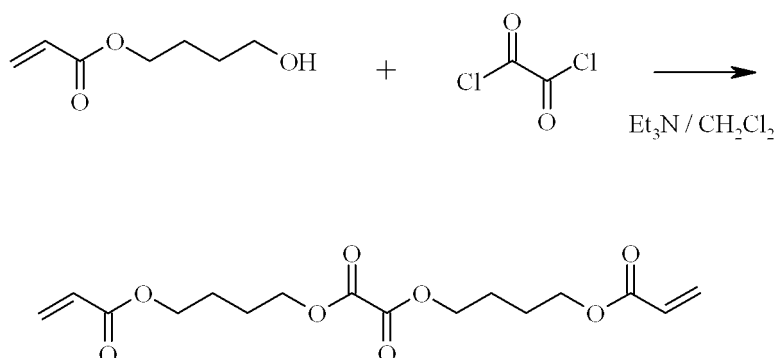
**HYDRO-11** es un monómero de oxalato similar a HDDA:



HYDRO-11.

La síntesis de bis-(4-acriloiloxibutil)-éster de ácido oxálico (HYDRO-11) se llevó a cabo como sigue.





Se disolvieron 51,3 g (0,3 mol) de acrilato de 4-hidroxibutilo, 31,4 g (0,31 mol) de trietilamina y 2 g (9 mmol) de BHT en 200 ml de cloruro de metileno. La mezcla de reacción se enfrió hasta  $-10^\circ\text{C}$ . A continuación se añadió gota a gota una solución de 19,0 g (0,15 mol) de cloruro de oxalilo en 100 ml de cloruro de metileno, manteniendo la temperatura a  $-10^\circ\text{C}$ . La reacción se dejó continuar durante 1 hora a  $0^\circ\text{C}$  y a continuación a temperatura ambiente durante 16 horas. La mezcla de reacción se vertió en 500 g de hielo y la mezcla se agitó durante 1 hora. La mezcla se extrajo dos veces con 200 ml de cloruro de metileno. Las fracciones orgánicas recogidas se extrajeron con 300 ml de una solución de ácido hidrocórico 1 N, 300 ml de una solución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y dos veces con 200 ml de salmuera. La fracción orgánica se secó sobre  $\text{MgSO}_4$  y se evaporó a presión reducida. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna preparativa mediante una columna Prochrom LC80 rellena con Kromasil Si 60 $\mu$  y cloruro de metileno / acetato de etilo (90/10) como eluyente. Se aislaron 22 g de bis-(4-acrilóiloxibutil)-éster de ácido oxálico (y: 43 %). El compuesto se analizó por cromatografía TLC (TLC Gel de sílice 60 F<sub>254</sub>, provisto por Merck, eluyente: cloruro de metileno / acetato de etilo (96/4), R<sub>f</sub>: 0,3), GC (tiempo de residencia: 12,2 min., pureza: 99,6 área%) y GC-MS, ambas según el método descrito más adelante.

**DPGDA** es diacrilato de dipropilenglicol, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR508 en SARTOMER.

**MADAME** es metacrilato de N,N-dimetil-2-aminoetilo, disponible bajo el nombre Norsocryl™ MADAME en ARKEMA France.

**ACMO** es morfolina de acrilóilo, disponible en RAHN.

**VEEA** o acrilato de 2-(2-viniloxi-etoxi)-etilo ha sido suministrado por Nippon Shokubai.

**IDA** es acrilato de isodecilo, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR395 en SARTOMER.

**TMPTA** es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR350 en SARTOMER.

**NPGDA** es diacrilato de neopentilglicol (2x propoxilado), disponible bajo el nombre Sartomer™ SR9003 en SARTOMER

**PETA** es tetraacrilato de pentaeritritol, disponible bajo el nombre Sartomer 295 en Sartomer.

**CEA** es acrilato de 2-carboxietilo de ALDRICH.

**SR9054** es fosfato de metacrilato de 2-hidroxietilo, disponible bajo el nombre Sartomer™ SR9054 en SARTOMER.

### Métodos de medición

#### 1. Análisis GC

El análisis GC se realizó mediante un equipo Agilent 6890, utilizando una columna DB1 (30x0,25 0,25), helio como gas portador, con un caudal de 2 ml/min, y una relación de división de 50 a 1. Se empleó un perfil de temperatura, empezando en  $40^\circ\text{C}$  durante 2 minutos, con un incremento de temperatura de  $15^\circ\text{C}$  por minuto, hasta alcanzar una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Se inyectó 1  $\mu\text{l}$  de una solución al 1% en peso de cada compuesto en cloruro de metileno.

#### 2. Análisis GC-MS

El análisis GC-MS se llevó a cabo mediante un equipo Trace Ultra-DSQ, empleando una columna DB-xlb (30x0,25 0,25), helio como gas portador, con un caudal de 1,2 ml/min, y una relación de división de 50 a 1. Se utilizó un perfil de temperatura, empezando en  $80^\circ\text{C}$ , con un incremento de temperatura de  $15^\circ\text{C}$  por minuto, hasta llegar a  $325^\circ\text{C}$ . Se emplearon EI y  $\text{PCI}_{(\text{amoníaco})}$  para registrar los espectros de masa. Se inyectó 1  $\mu\text{l}$  de una solución al 1% en peso de cada compuesto en cloruro de metileno.

#### 3. Análisis LC-MS

El análisis LC-MS se realizó mediante un equipo Bruker HG Ultra, utilizando una columna Altima HP C18 AQ (150x3, 5  $\mu\text{m}$ ) y funcionando con un caudal del 0,35 ml/min y a  $40^\circ\text{C}$ . Se empleó una elución por gradiente, con agua como eluyente A y acetonitrilo como eluyente B. Se utilizó el gradiente de la Tabla 9.

Tabla 9

Tiempo	% B
0	45
6	45
11	100
30	100
31	45
38	45

5 Se empleó la ionización ESI en conjunción con un detector equipado con fuente multimodo. Se inyectaron 5 µl de una solución de 2 mg de cada compuesto en 20 ml de acetonitrilo.

#### 4. Análisis de inyección de flujo-EM

10 El análisis de inyección de flujo se llevó a cabo mediante un equipo Bruker HG Ultra, empleando una mezcla de 95% de acetonitrilo y 5% de una solución de 2 mmol de acetato de amonio en agua como eluyente con un caudal de 0,1 ml/min y a una temperatura de 40°C. Como técnica de ionización se empleó la ionización ESI negativa. Se inyectaron 2 µl de una solución de 2 mg de cada compuesto en 20 ml de acetonitrilo.

#### 15 5. Resistencia al grabado (ER%)

La resistencia al grabado se evaluó mediante la determinación del porcentaje de la capa de tinta de inyección curada que quedó sobre la plancha de cobre tras el grabado. Una resistencia al grabado del 100% significa que la totalidad de la capa de tinta de inyección curada resistió el baño de grabado. Una resistencia al grabado del 0% significa que, tras el grabado, no quedó rastro de tinta de inyección curada sobre la plancha de cobre. Un porcentaje intermedio, p. ej. 80%, significa que, tras el grabado, sobre la plancha de cobre quedó aproximadamente un 80% de la tinta de inyección curada. Para poder decir que la resistencia al grabado es buena, el valor debe ser de al menos un 80%. Para poder decir que la resistencia al grabado es excelente, el valor debe ser de al menos un 90%, pero preferiblemente de un 100%.

#### 25 6. Resistencia al grabado (ER)

La resistencia al grabado se evaluó frotando la capa con un bastoncillo de algodón inmediatamente después de grabar y aclarar. La evaluación tuvo lugar de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 10.

Tabla 10

Evaluación	Criterio
Buena	La capa no está dañada
Mala	La capa está dañada

#### 35 7. Decapabilidad (SB) y formación de flóculos

Se midió el tiempo que la capa impresa por inyección de tinta con curado mediante radiación UV tardó en desprenderse de la superficie metálica, es decir, el tiempo de desprendimiento. La evaluación tuvo lugar de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 11.

#### 40 8. Decapabilidad (SB) y formación de flóculos

Tabla 11

Evaluación	Criterio
Buena	Tiempo de desprendimiento inferior a 5 minutos
Moderada	Tiempo de desprendimiento de 5 a 10 minutos
Mala	Tiempo de desprendimiento superior a 10 minutos

Una vez que comenzó el desprendimiento de la capa impresa por inyección de tinta con curado mediante radiación

UV, se observó que empezaban a formarse flóculos. La evaluación tuvo lugar de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 12.

**Tabla 12**

5

Evaluación	Criterio
Buena	Formación de flóculos en menos de 5 minutos
Moderada	Formación de flóculos en menos de 8 minutos
Mala	No hubo ninguna descomposición de la capa impresa por inyección de tinta en menos de 20 minutos

8. Decapabilidad (SB%)

10 La decapabilidad se evaluó mediante la determinación del porcentaje de la capa de tinta de inyección curada mediante radiación UV que fue quitada de la superficie metálica tras el decapado. Una decapabilidad del 100% significa que se quitó toda la capa de tinta de inyección curada. Una decapabilidad del 0% significa que no pudo quitarse tinta de inyección curada de la plancha metálica. Un porcentaje intermedio, p. ej. 30%, significa que sólo pudo quitarse aproximadamente un 30% de la tinta de inyección curada de la plancha metálica por decapado. Para poder decir que la decapabilidad es buena, el valor debe ser de al menos un 80%. Para poder decir que la decapabilidad es excelente, el valor debe ser de al menos un 90%, pero preferiblemente de un 100%. Un valor igual o menor que un 30% significa que la decapabilidad es muy mala.

15

9. Adhesión (ADH)

20

Para comprobar la adhesión se utilizó un set de cortador por trama cruzada Elcometer 1542. La distancia entre los cortes es de 1 mm. Se apretó una tira de 5 cm de longitudinal de cinta de Tesatape™ 4104 PVC contra la tinta de inyección cortado en forma de trama cruzada. Se apretó la cinta cuatro veces con el pulgar antes de retirarla de un fuerte tirón. A continuación, se evaluó la adhesión de acuerdo con los valores de evaluación descritos en la Tabla 13.

25

**Tabla 13**

Valor de evaluación	Observación
0	No se quitó nada, adhesión perfecta.
1	Sólo se desprendieron partes muy pequeñas del recubrimiento de tinta de inyección: adhesión casi perfecta.
2	La cinta retiró partes pequeñas del recubrimiento de tinta de inyección: buena adhesión.
3	La cinta retiró partes del recubrimiento de tinta de inyección: mala adhesión.
4	La cinta retiró la mayor parte del recubrimiento de tinta de inyección: mala adhesión.
5	La cinta retiró toda la tinta de inyección del sustrato: adhesión nula.

10. Viscosidad

30

La viscosidad de las formulaciones se midió a 45°C utilizando un “Robotic Viscometer Type VISCObot” de CAMBRIDGE APPLIED SYSTEMS.

35

Para la impresión por inyección de tinta industrial, la viscosidad es preferiblemente inferior a 20 mPa.s a 45°C. Más preferiblemente, la viscosidad es inferior a 15 mPa.s a 45°C.

11. Velocidad de curado

40

Después de la impresión sobre y el curado de la superficie metálica, la capa de tinta de inyección curada por radiación UV se evaluó tocándola con el dedo. La evaluación tuvo lugar de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 14.

Tabla 14

Evaluación	Criterio
Buena	La capa no da sensación de estar pegajosa
Mala	La capa da sensación de estar pegajosa o incluso mojada

**Ejemplo 1**

5 Este ejemplo ilustra la fabricación de una plancha de estampado por impresión por inyección de tinta con curado mediante radiación UV, en el que, después del grabado, el motivo curado por radiación UV se descompone por decapado en flóculos.

10 Preparación de las tintas de inyección curables por radiación UV

Las tintas de inyección curables por radiación UV Tinta-1 a Tinta-3 se prepararon según la Tabla 15. Todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV. La viscosidad se midió a 25°C a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>.

15

Tabla 15

% en peso del componente:	Tinta-1	Tinta-2	Tinta-3
SR606A	40,00	42,55	41,05
ACMO	41,05	37,50	36,00
CEA	4,95	3,00	3,00
CN146	---	4,00	---
CN823	---	---	7,00
INHIB	1,00	1,00	1,00
ITX	4,00	4,00	4,00
TPO	4,00	2,95	2,95
EPD	4,00	4,00	4,00
Colorante-1	1,00	1,00	1,00
Viscosidad (25°C)	23 mPa.s	26 mPa.s	30 mPa.s

Evaluación y resultados

20 Se limpiaron planchas de acero inoxidable 316L con un espesor de 1 mm durante 10 segundos a 25 °C con una solución llamada Mecbrite™ CA-95 MH de MEC Europe. Las planchas se enjuagaron luego con un chorro de agua durante 90 segundos.

25 Sobre una primera plancha de acero inoxidable se imprimió un patrón de las tintas de inyección curables por radiación UV TINTA-1 a TINTA-3 mediante una impresora de inyección de tinta Anapurna™ MV equipada con cabezales de impresión Konica Minolta 512 a un volumen de gota de 14 pL en 8 pasadas (1440 x 720 dpi) y se curó mediante una lámpara Hg con una potencia de 550 mJ/cm<sup>2</sup>.

30 Sobre una segunda plancha de acero inoxidable se imprimió el mismo patrón con las tintas de inyección curables por radiación UV TINTA-1 a TINTA-3 en doble espesor mediante la impresora de inyección de tinta Anapurna™ MV.

La tercera plancha de acero inoxidable se preparó de la misma manera como la primera plancha de acero inoxidable, excepto que se llevó a cabo un tratamiento térmico adicional de 30 minutos a 150°C.

35 Las planchas fueron sometidas a un baño de grabado ácido (solución de ataque ácida "Mega" obtenida de Mega Electronics, pH 2, contiene FeCl<sub>3</sub>) durante 15 segundos a 50 °C. Las planchas se enjuagaron luego con agua durante 90 segundos y se secaron. Se llevó a cabo una evaluación de la resistencia al grabado y de la adhesión.

5 Las planchas de acero inoxidable grabadas se sometieron durante 5 minutos a 50°C a un baño de decapado alcalino (que contenía un 5% de NaOH), luego se enjuagaron con agua durante 90 segundos, se secaron y se evaluaron en cuanto a la decapabilidad y la forma de la capa de tinta decapada. La altura de relieve se midió restando el espesor de una zona grabada de una zona que estaba protegida por la tinta de inyección curable por radiación UV. Las planchas se pesaron antes y después grabar para poder calcular el porcentaje de masa perdida debido al grabado. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

**Tabla 16**

Plancha	Tinta	Grabado			Decapado		Altura de relieve	Porcentaje de masa perdida
		Temp.	ADH	ER%	SB	Formación de flóculos		
1	Tinta-1	50°C	5	50	Buena	Bien	245 µm	16%
	Tinta-2		5	80	Buena	Buena	277 µm	
	Tinta-3		5	70	Buena	Buena	309 µm	
2	Tinta-1	50°C	5	100	Buena	Buena	221 µm	17%
	Tinta-2		5	100	Buena	Buena	220 µm	
	Tinta-3		5	100	Buena	Buena	214 µm	
3	Tinta-1	50°C	0	100	Buena	Buena	197 µm	13%
	Tinta-2		0	95	Buena	Buena	208 µm	
	Tinta-3		1	90	Buena	Buena	208 µm	

10 En la Tabla 16 puede verse que, después de tan solo 15 minutos de grabado, podía crearse un relieve de unos 200 a 300 µm. También puede observarse que imprimir por inyección de tinta la tinta de inyección curable por radiación UV como una capa más gruesa aumenta la resistencia al grabado. Además, también puede observarse que un tratamiento térmico adicional de 30 minutos a 150°C mejora la adhesión de la capa de tinta a la superficie metálica.

15 **Ejemplo 2**

Este ejemplo ilustra la impresión de la tinta de inyección curable por radiación UV, en el que el motivo de tinta curada se decapa y solubiliza tras el grabado. Esto hace innecesario filtrar los flóculos del motivo de tinta curada.

20 Preparación de las tintas de inyección curables por radiación UV

25 Las tintas de inyección curables por radiación UV C-1 y C-2 y I-1 a I-3 se prepararon según la Tabla 17. El porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV. La tinta de inyección curable por radiación UV C-1 no contiene un monómero u oligómero polifuncional hidrolizable, mientras que la tinta de inyección curable por radiación UV C-2 no contiene un monómero controlador de la absorción de agua.

30 **Tabla 17**

% en peso del componente:	C-1	C-2	I-1	I-2	I-3
Colorante-1	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
ITX	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
IC907	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
IC819	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
TPO	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PEG200DA	52,25	---	---	---	---
HDDA	30,00	---	---	---	---

VEEA	---	---	---	---	20,00
PETA	---	---	---	26,00	---
ACMO	---	---	52,25	26,25	---
HYDRO-8	---	52,25	---	---	32,25
HYDRO-11	---	30,00	30,00	30,00	30,00

Evaluación y resultados

5 Se limpiaron planchas de cobre Isola™ 400 de CCI Eurolam durante 5 segundos a 25 °C con una solución llamada Mecbrite™ CA-95 de MEC Europe que tenía un pH < 1 y que contenía H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Cu<sup>2+</sup>. Durante esta operación se eliminó una delgada capa de Cu (0,3 – 0,5 µm). Las planchas se enjuagaron luego con un chorro de agua durante 90 segundos.

10 Sobre la plancha de cobre se aplicó un patrón de las tintas de inyección curables por radiación UV C-1, C-2 y I-1 to I-3 en un espesor de 10 µm y se secó mediante un transportador Fusion DRSE-120 equipado con una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó las muestras dos veces bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min. para curar completamente las muestras. La potencia máxima de la lámpara era de 1,05 J/cm<sup>2</sup> con una intensidad de pico de 5,6 W/cm<sup>2</sup>.

15 Las planchas fueron sometidas a un baño de grabado ácido (solución de ataque ácida “Mega” obtenida de Mega Electronics, pH 2, contiene FeCl<sub>3</sub>) durante 75 segundos a 35 °C. Posteriormente, las planchas se enjuagaron durante 90 segundos con agua y se secaron. A continuación, se evaluó la resistencia al grabado tal y como se muestra en la Tabla 18.

20 Las planchas de cobre grabadas se sometieron durante 5 minutos a 50°C a un baño de decapado alcalino (que contenía un 5% de NaOH), luego se enjuagaron con agua durante 90 segundos, se secaron y se evaluaron en cuanto a la decapabilidad y la forma de la capa de tinta decapada. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

**Tabla 18**

25

Tinta de inyección curable por radiación UV	Resistencia al grabado (ER%)	Decapado (tras 5 min.)	
		Decapabilidad (SB%)	Forma visual
COMP-1	100%	100%	Flóculos grandes
COMP-2	100%	100%	Flóculos pequeños
INV-1	100%	100%	Totalmente disuelta
INV-2	100%	100%	Totalmente disuelta
INV-3	100%	100%	Totalmente disuelta

30 Debería resultar evidente por la Tabla 18 que los resultados de resistencia al grabado y de decapabilidad de las tintas de inyección curables por radiación UV I-1 a I-3 son comparables a los de las tintas de inyección curables por radiación UV C-1 y C-2 comparativas, con la excepción de que el motivo de tinta curada se disolvió completamente en el baño de decapado alcalino, dando lugar a un líquido de color azul en menos de 5 minutos.

35 Se constató que, al sustituirse el colorante Tinte-1 por cristal violeta, el motivo de tinta curada de color se disolvió totalmente en el baño de decapado alcalino, dando lugar a un líquido incoloro en menos de 5 minutos. Gracias al uso de cristal violeta como tinte que se decolora a un pH de más de 10, se obtuvieron dos efectos ventajosos. En primer lugar, el motivo de tinta curada puede inspeccionarse antes de realizarse el grabado. En segundo lugar, cuando la solución de decapado empieza a tomar color tras múltiples decapados, esto indica que hay que cambiarla.

**Ejemplo 3**

40 Este ejemplo ilustra cómo se puede influir en la formación de flóculos cambiando la composición de la tinta de inyección curable por radiación UV.

Preparación de las tintas de inyección curables por radiación UV

45 Las tintas de inyección curables por radiación UV NS-1 a NS-6 y SB-1 a SB-16 se prepararon según una composición de Tipo A o B en la Tabla 19. Todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso

total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

**Tabla 19**

Componentes	% en peso en la tinta de inyección	
	Tipo A	Tipo B
Colorante-1	1,00	1,75
Composición polimerizable según la Tabla 20	86,00	82,25
ITX	4,00	5,00
EPD	4,00	---
TPO	4,00	2,00
IC819	---	3,00
IC907	---	5,00
INHIB	1,00	1,00

5 En la Tabla 20 se muestran la cantidad y el tipo de monómeros utilizados en la composición polimerizable de las tintas de inyección. Todos los porcentajes en peso (% en peso) en la Tabla 20 están basados en el peso total de la composición polimerizable. La viscosidad de las tintas se midió a 45°C y se muestra en la Tabla 21.

**Tabla 20**

Tinta de inyección		Composición polimerizable para la Tabla 19					
Muestra	Tipo	Acilamida	% en peso	Acilato polifuncional	% en peso	Acilato ácido	% en peso
NS-1	A	MADAME	47,7	SR606A	46,5	CEA	5,8
NS-2	A	MADAME	47,7	DPGDA	46,5	CEA	5,8
NS-3	A	ACMO	53,5	SR606A	46,5	CEA	0,0
NS-4	B	VEEA	48,9	SR606A	45,0	CEA	6,1
NS-5	B	IDA	48,9	SR606A	45,0	CEA	6,1
NS-6	B	ACMO	8,8	SR606A	85,1	CEA	6,1
SB-1	A	ACMO	47,7	SR606A	46,5	CEA	5,8
SB-2	A	ACMO	53,5	SR606A	40,7	CEA	5,8
SB-3	A	ACMO	59,3	SR606A	34,9	CEA	5,8
SB-4	A	ACMO	65,1	SR606A	29,1	CEA	5,8
SB-5	A	ACMO	50,6	SR606A	46,5	CEA	2,9
SB-6	A	ACMO	52,3	SR606A	46,5	CEA	1,2
SB-7	A	ACMO	47,7	DPGDA	46,5	CEA	5,8
SB-8	A	ACMO	47,7	HDDA	46,5	CEA	5,8
SB-9	A	ACMO	47,7	NPGDA	46,5	CEA	5,8
SB-10	A	ACMO	47,7	TMPTA	46,5	CEA	5,8
SB-11	A	ACMO	47,7	PETA	46,5	CEA	5,8
SB-12	B	ACMO	33,1	SR606A	60,8	CEA	6,1
SB-13	B	ACMO	21,0	SR606A	72,9	CEA	6,1
SB-14	A	ACMO	41,9	SR606A	46,5	CEA	11,6
SB-15	A	ACMO	47,7	SR606A	46,5	SR9054	5,8
SB-16	A	ACMO	41,9	SR606A	46,5	SR9054	11,6

Evaluación y resultados

5 Se limpiaron planchas de cobre Isola™ IS400 de CCI Eurolam durante 5 segundos a 25 °C con una solución llamada Mecbrite™ CA-95 de MEC Europe que tenía un pH < 1 y que contenía H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Cu<sup>2+</sup>. Durante esta operación se eliminó una delgada capa de Cu (0,3 – 0,5 µm). Las planchas se enjuagaron luego con un chorro de agua durante 90 segundos.

10 Se imprimió unidireccionalmente un patrón de las tintas de inyección curables por radiación UV NS-1 a NS-6 y SB-1 a SB-16 mediante una impresora de inyección de tinta Anapurna™ M equipada con cabezales de impresión Konica Minolta 512 a un volumen de gota de 14 pL en 8 pasadas (1440 x 720 dpi) y se secaron mediante una lámpara Hg dopada con Fe con una potencia de 550 mJ/cm<sup>2</sup>. Se llevó a cabo una evaluación para la velocidad de curado y el resultado se muestra en la Tabla 21.

15 Las planchas fueron sometidas a un baño de grabado ácido (solución de ataque ácida “Mega” obtenida de Mega Electronics, pH 2, contiene FeCl<sub>3</sub>) durante 115 segundos a 35 °C. Las planchas se enjuagaron luego con agua durante 90 segundos y se secaron. Se llevó a cabo una evaluación de la resistencia al grabado como se muestra en la Tabla 21.

20 La decapabilidad (SB) se determinó metiendo las muestras grabadas y secadas en un matraz que contenía una disolución de NaOH al 6,25% a 50°C y agitándolo. Se midió el tiempo que tardó la capa impresa por inyección de tinta en desprenderse de la superficie metálica, es decir, el tiempo de desprendimiento.

**Tabla 21**

Tinta de inyección	Viscosidad (mPa.s)	Velocidad de curado	Resistencia al grabado (ER)	Decapabilidad (SB)	Formación de flóculos
NS-1	4	Mala	Buena	Buena	Buena
NS-2	3	Mala	Buena	Buena	Buena
NS-3	8	Buena	Buena	Mala	Buena
NS-4	7	Buena	Buena	Mala	Buena
NS-5	7	Buena	Buena	Mala	Buena
NS-6	15	Buena	Buena	Mala	Moderada
SB-1	9	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-2	9	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-3	9	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-4	8	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-5	9	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-6	9	Buena	Buena	Moderada	Buena
SB-7	7	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-8	6	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-9	6	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-10	13	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-11	20	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-12	14	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-13	14	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-14	11	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-15	10	Buena	Buena	Buena	Buena
SB-16	11	Buena	Buena	Buena	Buena

25 Debería resultar evidente por la Tabla 21 que solo se obtuvieron resultados excelentes con las tintas de inyección curables por radiación UV SB-1 a SB-16 que satisfacían la composición específica mencionada antes en el caso de



las “Tintas de inyección curables por radiación UV decapables”. Al sustituirse la acrilamida ACOMO por otros monómeros que son igualmente hidrófilos pero que son metacrilatos, o al ignorarse los rangos de la acrilamida, el acrilato polifuncional y el monómero ácido, las tintas de inyección curables por radiación UV incumplieron uno o más de los requisitos para fabricar planchas de estampado.

5

**Ejemplo 4**

Este ejemplo ilustra la fabricación de un laminado decorativo utilizando una plancha de estampado cuyo relieve tiene dos alturas diferentes.

10

Preparación de la tinta de inyección curable por radiación UV LED-1

La tinta de inyección curable por radiación UV Tinta-2 del Ejemplo 1 se utilizó como tinta de inyección curable por radiación UV LED-1 utilizada en este experimento.

15

Preparación de la superficie decorativa

Antes de imprimir por inyección de tinta, se limpió con acetona una plancha de acero inoxidable 316L de 1 mm de espesor durante 10 s a 25°C. Se imprimió por inyección de tinta una imagen con la tinta de inyección curable por radiación UV LED-1 utilizando un sistema de impresión por inyección de tinta MJK 2013K1 de MicroCraft equipado con un cabezal de impresión KM1024S. La imagen se imprimió en 8 pasadas a una resolución de 720 x 1440 dpi, con un curado mediante radiación UV tras cada una de las pasadas empleando un LED SubZero LED 090 de 395 nm de Integration Technology. A continuación, la plancha impresa por inyección de tinta se sometió a un tratamiento térmico durante 15 minutos a 150°C.

20

25

La plancha se sometió una primera vez a un baño de ataque ácido (40% de FeCl<sub>3</sub>) durante 10 minutos a 50°C. La plancha se secó a temperatura ambiente.

30

Se imprimió una segunda imagen con la tinta de inyección curable por radiación UV LED-1 sobre la superficie metálica desprotegida utilizando un sistema de impresión por inyección de tinta MJK 2013K1 de MicroCraft. Se empleó el mismo método de curado que en el primer paso.

35

La plancha se sometió una segunda vez a un baño de ataque ácido (40% de FeCl<sub>3</sub>) durante 10 minutos a 50°C. La plancha se secó a temperatura ambiente.

40

La plancha grabada se sometió a un baño de decapado alcalino (que contenía un 3% de NaOH) durante 2 minutos a 50°C en una unidad de decapado horizontal de PILL para obtenerse una plancha de estampado. La altura del relieve de la primera imagen impresa por inyección de tinta fue de 153 µm, mientras que la altura del relieve de la segunda imagen impresa por inyección de tinta fue de 59 µm.

45

Se imprimió una imagen de madera sobre una lámina de policloruro de vinilo blanca y opaca de 100 µm de espesor. A continuación, se formó un conjunto de capas según la Tabla 22, formado por, por este orden, la plancha de estampado, una lámina de policloruro de vinilo transparente de 500 µm de espesor y la lámina de PVC de 100 µm impresa. El relieve de la plancha de estampado y la imagen de madera sobre la lámina de PVC de 100 µm estaban orientados hacia la lámina de PVC de 500 µm.

**Tabla 22**

Plancha de estampado
Lámina de PVC transparente de 500 µm
Imagen de madera
Lámina de PVC opaca de 100 µm

50

A continuación, el conjunto de capas se prensó térmicamente utilizando un laminador Excelam™ 655 Q de GMP CO Ltd. a la velocidad correspondiente al ajuste 1 (3,9 mm/s), una temperatura de 160°C y un ajuste de presión correspondiente a una distancia de 38 µm entre los dos rollos. El resultado fue un laminado decorativo estampado que tenía distintas profundidades de indentación.

55

**Ejemplo 5**

Este ejemplo ilustra la curabilidad por diodos LED UV de una tinta de inyección curable por radiación UV, en el que la imagen curada por radiación UV se solubiliza. Esto hace que sea innecesario filtrar los flóculos procedentes de la imagen de tinta curada.

Preparación de las tintas de inyección curables por radiación UV

5 Las tintas de inyección curables por radiación UV LED-2 a LED-7 se prepararon según la Tabla 23. Todos los porcentajes en peso (% en peso) en la Tabla 20 están basados en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

**Tabla 23**

% en peso del componente:	LED-2	LED-3	LED-4	LED-5	LED-6	LED-7
ACMO	22,25	26,00	31,00	36,00	21,00	21,00
HYDRO-8	41,00	36,00	31,00	26,00	39,00	39,00
HYDRO-11	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25	23,25
CEA	---	---	---	---	2,00	---
SUC	---	---	---	---	---	2,00
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
ITX	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
EPD	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
Cristal violeta	0,50	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
Viscosidad (mPa.s)	16	17	14	14	18	18

10

Evaluación y resultados

15 Se limpiaron planchas de cobre Isola™ 400 de CCI Eurolam durante 5 segundos a 25 °C con una solución llamada Mecbrite™ CA-95 de MEC Europe que tenía un pH < 1 y que contenía H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y Cu<sup>2+</sup>. Durante esta operación se eliminó una delgada capa de Cu (0,3 – 0,5 µm). Las planchas se enjuagaron luego con un chorro de agua durante 90 segundos.

20 Se imprimió una imagen de las tintas de inyección curables por radiación UV LED-2 a LED-7 utilizando un sistema de impresión por inyección de tinta MJK 2013K1 de MicroCraft. La muestra impresa por inyección de tinta se colocó sobre una cinta que transportó la muestra una vez bajo un LED Phoseon 8W 395 nm a una velocidad de 10 m/min.

25 Las planchas fueron sometidas a un baño de grabado ácido (solución de ataque ácida “Mega” obtenida de Mega Electronics; pH = 2; contiene FeCl<sub>3</sub>) durante 75 segundos a 35°C. Posteriormente, las planchas se enjuagaron durante 90 segundos con agua y se secaron. A continuación, se evaluó la adhesión (ADH) y los resultados se muestran en la Tabla 24.

30 Las planchas de cobre grabadas se sometieron a un baño de decapado alcalino (que contenía un 6,25% de NaOH) a 50°C con agitación constante, y se comprobaron cada minuto para ver la forma de la capa de tinta decapada. Los resultados se muestran en la Tabla 25.

**Tabla 24**

Tinta de inyección	Adhesión	Completamente solubilizada tras:
LED-2	0	5 minutos de agitación
LED-3	0	5 minutos de agitación
LED-4	0	2 minutos de agitación
LED-5	0	2 minutos de agitación
LED-6	1	2 minutos de agitación
LED-7	1	5 minutos de agitación

En la Tabla 24 se observa que las imágenes curadas mediante diodos LED UV demostraron tener una buena adhesión tras el grabado y que todas se solubilizaron tras 5 minutos de agitación en el baño de decapado alcalino.

**Lista de números de referencia**

5

En las Figuras 1 a 5 se utilizan los siguientes números de referencia.

**Tabla 25**

1	Plancha metálica	21	Impresión por inyección de tinta
2	Motivo decorativo	22	Rollo de PVC decorativo
3	Metal recubierto con el motivo decorativo	23	Capa base
4	Relieve metálico	24	Rollo de capa base
5	Plancha de estampado	25	Cinta de estampado
6	Segundo motivo decorativo	26	Sistema de desenrollado
7	Segundo relieve metálico	27	Sistema de enrollado
8	Prensa calefactora	28	Prensado en caliente
9	Capa protectora	29	Panel decorativo
10	Capa decorativa	30	Conjunto de paneles decorativos
11	Capa base	31	Armazón
12	Capa posterior	32	Entrada de solución de ataque
13	Cavidad	33 - 35	Sentidos de flujo de solución de ataque
14	Panel decorativo	36	Salida de solución de ataque
15	Lengüeta		
16	Ranura		
17	Fabricante de rollos de PVC		
18	Rollo de PVC		
19	Fabricante de paneles para suelos		
20	Rollos de PVC en almacén		

10

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un elemento de estampado (5) para superficies decorativas que incluye los pasos de:
  - a) imprimir por inyección de tinta con curado por radiación UV un motivo decorativo (2) sobre una superficie metálica (1), y
  - b) formar un relieve (4) atacando por grabado el metal de la superficie metálica.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que se imprime por inyección de tinta con curado mediante radiación UV un segundo motivo decorativo (6) sobre una parte de la superficie metálica grabada, y se forma otro relieve atacando pro grabado el metal de la superficie metálica.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la impresión por inyección de tinta con curado por radiación UV se lleva a cabo utilizando una tinta de inyección curable por radiación UV seleccionada del grupo que consta de:
  - A) una tinta de inyección curable por radiación UV que incluye una composición polimerizable, en la que al menos el 80% en peso de la composición polimerizable consta de:
    - a) entre el 15,0% en peso y el 70,0% en peso de una acrilamida,
    - b) entre el 20,0% en peso y el 75,0% en peso de un acrilato polifuncional, y
    - c) entre el 1,0% en peso y el 15,0% en peso de un (met)acrilato monofuncional que contiene un grupo ácido carboxílico, un grupo ácido fosfórico o un grupo ácido fosfónico, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la composición polimerizable, y
  - B) una tinta de inyección curable por radiación UV que contiene
    - a) uno o más fotoiniciadores,
    - b) opcionalmente un colorante que, preferiblemente, se decolora a un pH de más de 10,
    - c) uno o más monómeros u oligómeros polifuncionales hidrolizables que comprenden al menos un grupo alcalinamente hidrolizable que está situado en la cadena atómica entre dos grupos polimerizables del monómero u oligómero polifuncional, y
    - d) uno o más monómeros controladores de la absorción de agua que son un monómero monofuncional o difuncional que comprende al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consta de un grupo hidroxilo, un grupo óxido de etileno o un grupo óxido de oligoetileno, un grupo amina terciaria, un grupo ácido que tiene un pK<sub>a</sub> mínimo de 3 y un grupo heterocíclico aromático o no aromático pentagonal a heptagonal.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 que incluye un paso de c) decapar el motivo decorativo impreso por inyección de tinta con curado mediante radiación UV de la superficie metálica utilizando una solución de decapado alcalina.
5. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el motivo decorativo decapado se disuelve en la solución de decapado alcalina.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el elemento de estampado tiene forma de plancha.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el elemento de estampado tiene forma de cinta.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la impresión por inyección de tinta con curado por radiación UV del motivo decorativo se lleva a cabo utilizando diodos UV LED.
9. Procedimiento para la fabricación de una superficie decorativa estampada que incluye los pasos de:
  - fabricar un elemento de estampado (5) para superficies decorativas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8,
  - imprimir por inyección de tinta sobre un sustrato un motivo decorativo (10) en correspondencia con el relieve del elemento de estampado, y
  - prensar en caliente (8) el elemento de estampado (5) sobre un conjunto laminado que incluye el sustrato con el motivo decorativo (10) en registro con el relieve del elemento de estampado.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el conjunto laminado incluye uno o más papeles impregnados con resina.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que la resina es una resina termocurable seleccionada del grupo que consta de resinas basadas en melamina-formaldehído, resinas basadas en urea-formaldehído y resinas basadas en fenol-formaldehído.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el conjunto laminado incluye láminas termoplásticas.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que las láminas termoplásticas incluyen una lámina de cloruro de polivinilo.
- 5 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que la superficie decorativa es un panel decorativo (14) que incluye una lengüeta (15) y una ranura (16).
15. Línea de fabricación de elementos de estampado para superficies decorativas que incluye una impresora por inyección de tinta con curado mediante radiación UV y un baño de grabado.

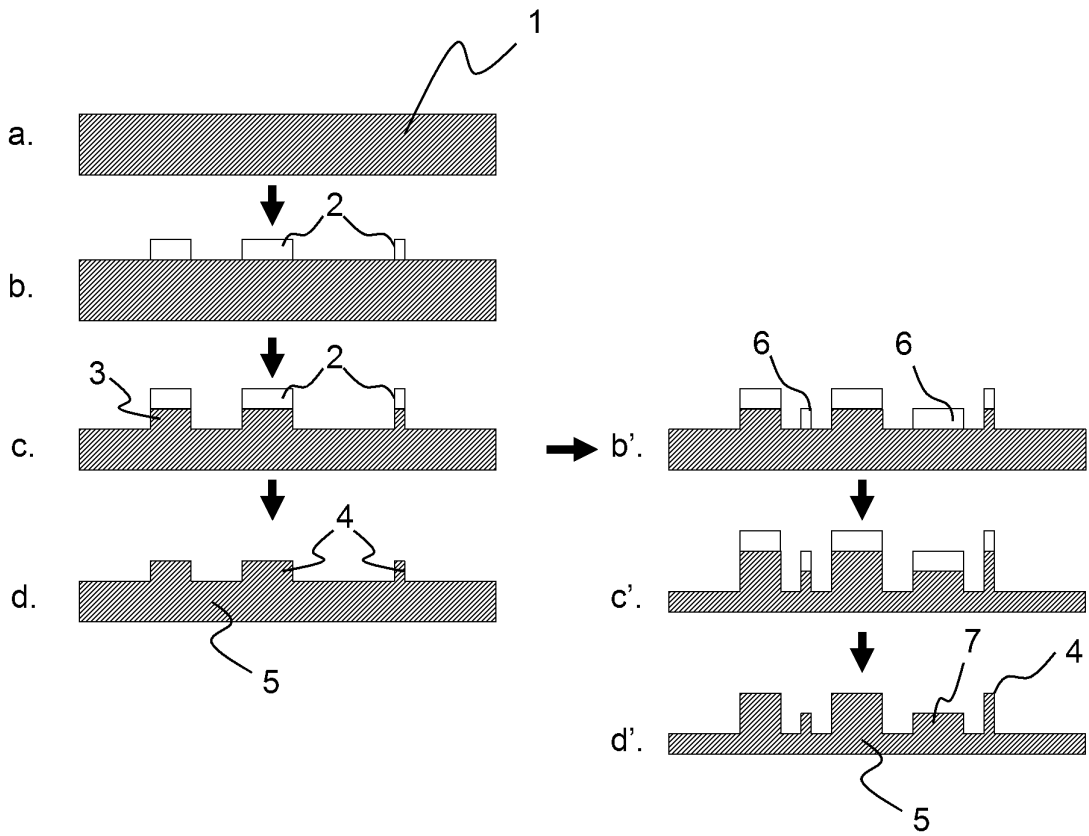


Fig. 1

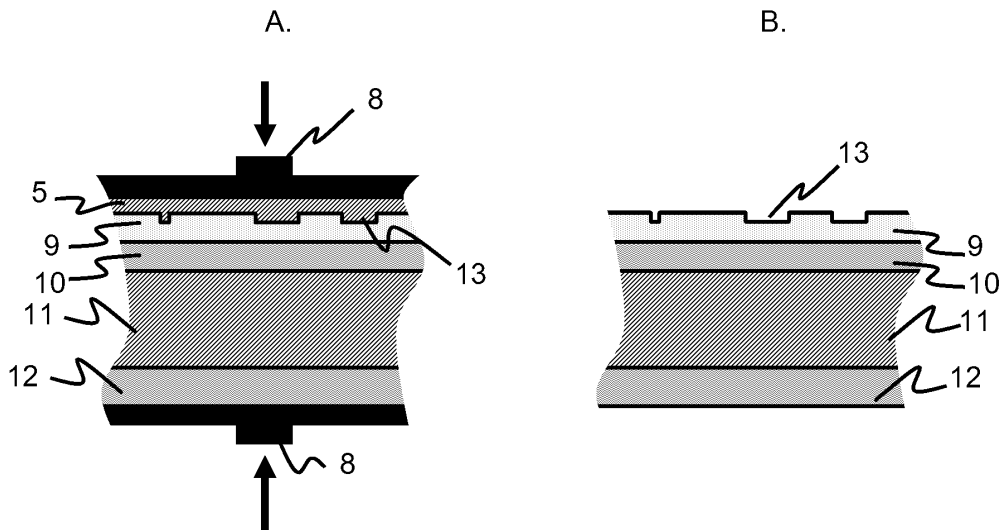


Fig. 2

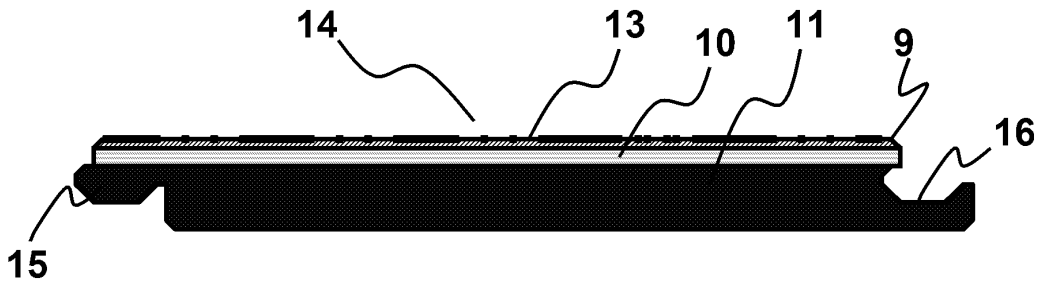


Fig. 3

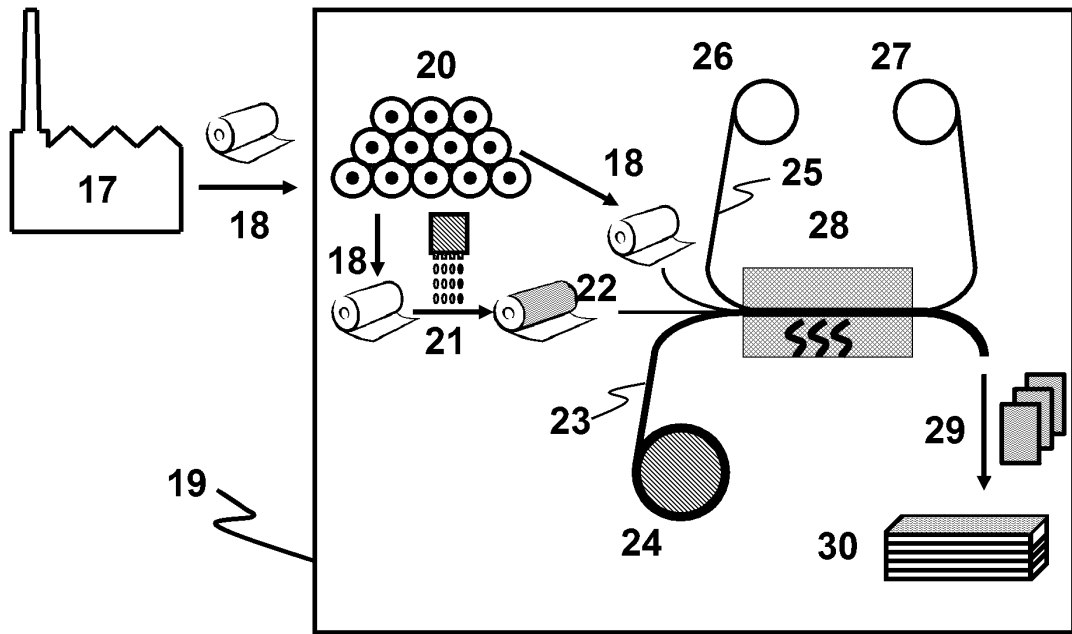


Fig. 4

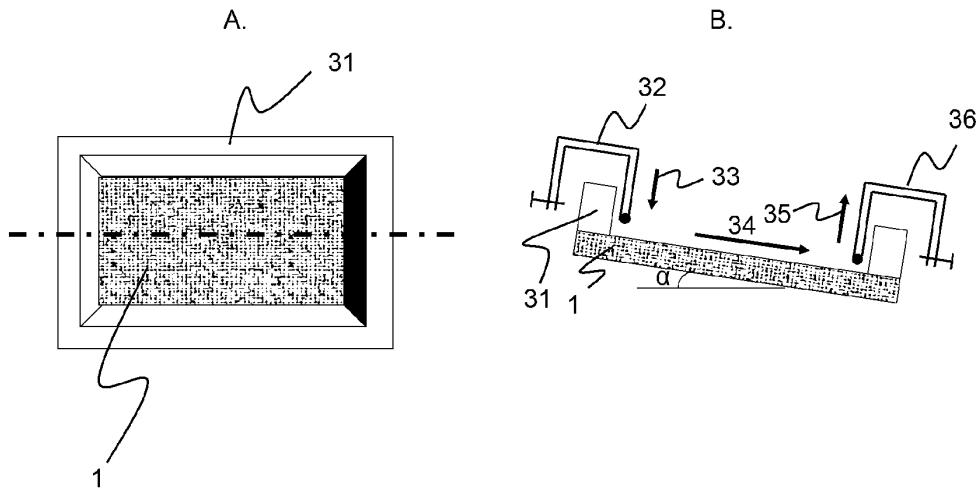


Fig. 5