



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11) Número de publicación: 2 762 626

(51) Int. Cl.:

B41M 5/00 (2006.01) B41M 7/00 (2006.01) C09D 11/00 (2014.01) B44C 5/04 (2006.01) C09D 11/322 C09D 11/40 (2014.01) B41J 2/21 C09D 11/324 (2014.01) C09D 11/38 (2014.01) C09D 11/54 (2014.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T3** 

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 22.10.2013 E 15182159 (2) (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.12.2019 EP 2979887
  - (54) Título: Fabricación de superficies decorativas por inyección de tinta
  - (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 25.05.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

TORFS, RITA y **VAN BAELEN, GITTE** 

(74) Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Fabricación de superficies decorativas por invección de tinta.

#### 5 Campo de la invención

15

20

30

35

50

55

60

65

La presente invención hace referencia a la fabricación de superficies decorativas 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 cuya flexibilidad de uso, tal como para la impresión de datos variables para la realización de tiradas cortas y productos personalizados, y su fiabilidad mejorada, que permite incorporarlas a líneas de producción, ha quedado ya demostrada.

La tecnología de inyección de tinta también ha llamado la atención de los fabricantes de superficies decorativas, tales como suelos laminados, los cuales emplean actualmente la impresión por rotograbado de panel decorativo poroso con una tinta que tiene una viscosidad a 25 °C de entre 1 y 2 Pa·s. El panel decorativo impreso se impregna luego con una resina termocurable y, junto con un panel de MDF o de HDF como capa central, se prensa en caliente para dar lugar a un panel decorativo. En el documento EP 2293947 A (HUELSTA) se divulga un procedimiento de fabricación de tales superficies decorativas empleando la impresión por inyección de tinta en vez de la impresión por rotograbado. Sin embargo, no se divulga ninguna tinta de inyección específica.

La opción preferida para lograr una gran productividad es la impresión por inyección de tinta de una sola pasada utilizando cabezales de impresión de ancho de página o cabezales de impresión escalonados a través del ancho de página. Sin embargo, luego es necesario que la fiabilidad de impresión por inyección de tinta sea extremadamente elevada, ya que basta con que se estropee un solo cabezal para que se cree un defecto de línea en la imagen impresa.

Hay muchos factores que afectan a la fiabilidad de un cabezal de impresión durante su uso. Son factores asociados a los cabezales de impresión, tales como la forma de onda y las condiciones de aplicación por chorro, como la frecuencia y la velocidad de gota, o, por lo demás, factores relacionados con la tinta, tales como sus componentes y sus propiedades físicas.

En los documentos EP 2535382 A (FUJIFILM), EP 2535380 A (FUJIFILM), EP 2412766 A (FUJIFILM), US 2009196995 (FUJIFILM), WO 2006/012142 (DU PONT), EP 1744897 A (DU PONT), US 2005140763 (DU PONT) y EP 1338632 A (KODAK) se divulgan conjuntos de tintas de inyección acuosa para la impresión à pasada única.

La latencia es un factor importante en la impresión por inyección de tinta de una sola pasada. La latencia es la capacidad que tiene una tinta de inyección de ser impresa correctamente tras haber estado en reposo en un cabezal de impresión durante un periodo de tiempo. A menudo, una mala latencia es el resultado del secado de la tinta en el cabezal de impresión. Se ha conseguido mejorar la latencia mediante la incorporación de un polímero de bloques y de un látex polimérico, tal y como se divulga en, por ejemplo, el documento US 2012075381 (FUJIFILM).

Los requisitos decorativos, tales como la solidez a la luz y el metamerismo, también imponen restricciones adicionales al conjunto de tintas. El metamerismo es un fenómeno que tiene lugar cuando dos materiales tienen el mismo color bajo ciertas condiciones de iluminación pero no bajo otras. Un cliente espera que todas las partes de, por ejemplo, un armario de cocina que son del mismo color tengan el mismo color cuando se vean a la luz del día, bajo la iluminación de una bombilla incandescente o bajo la iluminación de lámparas halógenas. La selección de los pigmentos en las distintas tintas de inyección juega un papel importante en el metamerismo. En el documento **EP 1966332** A (HP) se divulga un conjunto de tintas de inyección que tienen un buen metamerismo, que incluye una tinta negra neutra, que comprende un vehículo de tinta y un pigmento negro (K), un pigmento cian (C) y un pigmento violeta (V), y una tinta amarilla, que comprende un vehículo de tinta y un pigmento amarillo que tiene una solidez a la luz comparable a la de la tinta negra neutra. El metamerismo también puede mejorarse utilizando tintas de inyección adicionales en el conjunto de tintas. En el documento **EP 1489150** A (SEIKO EPSON) se divulga que el metamerismo se mejora empleando un conjunto de tintas de inyección que incluye una tinta amarilla, una tinta magenta, una tinta cian, una tinta roja y, opcionalmente, una tinta negra.

En el documento **EP2623667** A (AGFA) se divulga un conjunto de tintas de inyección que consta de una tinta de inyección negra, una tinta de inyección cian y dos tintas de inyección (A) y (B), opcionalmente complementadas por una tinta blanca y/o una tinta incolora, en el que la tinta de inyección (A) tiene un ángulo de matiz H\* de entre 70 y 85 y una saturación C\* de entre 30 y 80, la tinta de inyección (B) tiene un ángulo de matiz H\* de entre 20 y 40 y una saturación C\* de entre 30 y 80, y las coordenadas CIE L\* a\* b\* se determinaron sobre papel blanco recubierto con

polietileno para un observador 2º bajo una fuente de luz D50.

En el documento **WO 2013131924** A (OCE) se divulga una composición de tinta acuosa que es apta para eyectarse de un dispositivo de marcado por inyección de tinta de una sola pasada a una temperatura de funcionamiento. La composición de tinta comprende una resina dispersable en agua y tiene una tensión superficial dinámica inferior a 35 mN/m y una tensión superficial estática superior a 21 mN/m, determinadas ambas a la temperatura de funcionamiento.

En los procedimientos de fabricación de superficies decorativas todavía es necesaria una tecnología de inyección de tinta mejorada que tenga una gran fiabilidad de impresión y una gran productividad.

#### Resumen de la invención

5

- Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, la presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de superficies decorativas tal y como se define en la reivindicación 1. En particular, la presente invención hace referencia a tales procedimientos en los que se utiliza una tinta roja además de un conjunto de tintas de inyección acuosas CMYK o se utiliza una tinta roja en lugar de la tinta magenta para formar un conjunto de tintas de inyección acuosas CRYK.
- Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

#### Breve descripción de los dibujos

En la <u>Figura 1</u> se muestra una sección transversal de un panel decorativo (30) que incluye una capa central (31) con una ranura (32) y una lengüeta (33), la cual se ha laminado en su cara superior con una capa decorativa (34) y una capa protectora (35) y en su cara posterior con una capa compensadora (36).

En la Figura 2 se muestra una sección transversal de un panel decorativo (30) que tiene una unión mecánica por medio de una lengüeta (33) y de una ranura (32) que no requiere pegamento.

### Descripción detallada

#### Definiciones

30

45

60

- El término "alquilo" hace referencia a todas las variantes posibles de cada número de átomos de carbono en el grupo alquilo, es decir, metilo y etilo, de tres átomos de carbono: n-propilo e isopropilo, de cuatro átomos de carbono: n-butilo, isobutilo y terc.-butilo, de cinco átomos de carbono: n-pentilo, 1,1-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo y 2-metilbutilo, etc.
- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.
  - Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo  $C_1$  a  $C_6$ .
  - Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.
- Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.
  - Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_6$  que incluye un grupo fenilo o naftilo.
- 55 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.
    - 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.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo aralquilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Vd., -I, -OH, -SH, -CN y -NO<sub>2</sub>.

### Procedimientos para la fabricación de superficies decorativas

5

35

50

55

60

En una realización preferida, el procedimiento para la fabricación de superficies decorativas incluye los pasos de: a)
imprimir por inyección de tinta un patrón de colores sobre un sustrato de papel con una o más tintas de inyección acuosas de un conjunto de tintas de inyección acuosas, y a continuación b) impregnar el sustrato de papel con una resina termocurable, en el que el conjunto de tintas de inyección acuosas incluye una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento C.I.
Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo, una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I.
Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo y una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, con la condición de que las tintas de inyección acuosas no incluyan un aglutinante de látex polimérico.

En una realización más preferida del procedimiento de fabricación, el conjunto de tintas de inyección acuosas consta de una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, una tinta de inyección acuosa roja que contiene un C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo, una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo y una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, con la condición de que las tintas de inyección acuosas no incluyan un aglutinante de látex polimérico. Las ventajas de usar el anterior conjunto de tintas de inyección son principalmente económicas. Al emplearse únicamente las cuatro tintas de inyección específicas (CRYK), pueden utilizarse dispositivos de impresión por inyección de tinta menos caros y, por consiguiente, se consigue un mantenimiento más barato, y todavía se logra una excelente reproducción de los patrones de color de la madera.

La impresión por inyección de tinta en el procedimiento de fabricación se lleva a cabo mediante un proceso de impresión a pasada única.

Las tintas de inyección acuosas se aplican por chorro a una temperatura de eyección de no más de 35 ℃, más preferiblemente entre 20 ℃ y 33 ℃. Con ello se garantiza una buena fiabilidad de impresión. Si se emplean temperaturas más elevadas, por ejemplo, 45 ℃, la evaporación del agua en la boquilla se acelera, lo cual acarrea problemas de latencia.

En el procedimiento de fabricación se utiliza preferiblemente una resina a base de melanina como resina termocurable.

El procedimiento de fabricación comprende preferiblemente el paso c) en el que se prensa en cliente el papel termocurable que lleva el patrón de colores en un panel decorativo seleccionado del grupo que consta de paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes. Estos paneles decorativos incluyen preferiblemente una lengüeta y una ranura con las que puede obtenerse una unión mecánica sin pegamento entre paneles decorativos. El panel decorativo incluye preferiblemente una capa protectora que incluye partículas duras en una cantidad de entre 1 g/m² y 100 g/m².

El uso de un conjunto semejante de tintas de inyección CRYK acuosas permite reducir la cantidad de tinta de inyección requerida para reproducir una decoración similar a la madera con el fin de obtener un laminado para suelos.

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

E procedimiento de fabricación de una superficie decorativa incluye preferiblemente la aplicación de un relieve en al menos la capa protectora, más preferiblemente por medio de una estampadora de ciclo corto. El estampado tiene lugar preferentemente al mismo tiempo que se prensan juntas la capa central, la capa decorativa y la capa

protectora y, preferentemente, también una o más capas compensadoras. El relieve en la capa protectora corresponde preferiblemente al patrón de colores.

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

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

Debería quedar claro que el uso de más de un tratamiento en prensa también es ventajoso para fabricar superficies decorativas. Tal técnica podría utilizarse en el procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que el panel comprenda, por una parte, una capa protectora resistente al desgaste sobre la base de un material sintético termocurable, posiblemente una lámina de soporte tal como un papel, y partículas duras y, por la otra, una o más capas subyacentes a la capa protectora resistente al desgaste sobre la base de en un material sintético termocurable. Las capas subvacentes comprenden una capa decorativa que es un papel impreso por invección de tinta que a continuación se dota de una resina termocurable, en el que las tintas comprenden una tinta acuosa roja que contiene los pigmentos mencionados en la reivindicación 1. Como capa central, tal panel puede comprender básicamente un material de tablero de una densidad de más de 500 Kg/m³, tal como un material para tableros de media o de alta densidad. La fabricación de paneles mediante una pluralidad de tratamientos en prensa se pone en práctica preferiblemente con los llamados paneles laminados por presión directa (DPL, según sus siglas en inglés). En este último caso, durante un primer tratamiento en prensa al menos la capa decorativa dotada de resina termocurable se cura y sujeta al material nuclear, preferiblemente un material para tableros de media o de alta densidad, gracias a lo cual se obtiene un todo formado por al menos la capa decorativa y el material de tablero y, posiblemente, una capa compensadora en la cara del tablero opuesta a la capa decorativa. Durante un segundo tratamiento en prensa, la capa antidesgaste se cura y se sujeta al todo obtenido.

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

En una realización muy preferida, el procedimiento de fabricación de una superficie decorativa incluye los siguientes pasos: 1) imprimir por inyección de tinta, come descrito anteriormente, un patrón de colores sobre un sustrato de papel para producir una capa decorativa utilizando tintas que incluyen una tinta roja que contiene los pigmentos mencionados en la reivindicación 1, 2) a continuación impregnar el papel con una resina termocurable y 3) aplicar la capa decorativa y una capa protectora que incluye un papel impregnado con una resina termocurable sobre una capa central basada en su mayor parte en la madera por medio de una estampadora de ciclo corto y, opcionalmente, crear al mismo tiempo un relieve al menos en la capa protectora. La resina termocurable utilizada en el paso 2) y/o el paso 3) es preferiblemente una resina o una combinación de resinas seleccionadas del grupo que consta de una resina de melamina, una resina de urea, una dispersión de acrilato, una dispersión de copolímero de acrilato y resinas de poliéster, pero es preferiblemente una resina de melamina. El núcleo (parte central) basado en su mayor parte en la madera utilizado en el paso 3 es preferiblemente un aglomerado de media o de alta densidad.

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

El panel decorativo obtenido mediante los procedimientos de impresión por inyeccion de tinta descritos anteriormente incluye preferiblemente al menos 1) una capa protectora transparente, preferiblemente basada en melamina, 2) un patrón de colores impreso por inyección de tinta con al menos una tinta que contiene los pigmentos mencionados en la reivindicación 1, 3) un núcleo, preferiblemente un núcleo de MDF o HDF, y opcionalmente 4) un relieve en una superficie superior. En una realización preferida, el panel decorativo incluye el relieve en la superficie superior. En una realización preferida, el panel decorativo tiene una clasificación AC3, más preferiblemente una clasificación AC4, de acuerdo con la norma EN 13329.

Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad de dichas una o más tintas de inyección acuosas a una temperatura de 32 °C es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 1 y 10 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70 °C, más preferiblemente entre 20 y 40 °C y lo más preferiblemente entre 25 y 35 °C.

## Conjuntos de tintas de inyección acuosas

5

10

15

20

25

45

60

65

La invención hace además referencia a un conjunto de tintas de inyección acuosas para la fabricación de superficies

decorativas, comprendiendo este conjunto a) una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo, c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, con la condición de que las tintas de inyección acuosas no incluyan un aglutinante de látex polimérico.

La concentración de pigmento en todas las tintas de inyección acuosas es preferiblemente superior al 2% en peso, más preferiblemente la concentración de pigmento se encuentra entre el 2,2% en peso y el 6% en peso y lo más preferiblemente la concentración de pigmento se encuentra entre el 2,5% en peso y el 5% en peso, en el que todos los porcentajes en peso (% en peso) están basados en el peso total de la tinta. Una mayor concentración de pigmento limita el número de colores que pueden producirse y aumenta la granulosidad.

Las tintas de inyección acuosas tienen preferiblemente una tensión superficial de entre 18,0 y 45,0 mN/m a 25 °C. Una tinta de inyección acuosa que tiene una tensión superficial inferior a 18,0 mN/m a 25 °C incluye una cantidad elevada de tensioactivo, lo que puede causar problemas de formación de espuma. Una tensión superficial superior a 45,0 mN/m a 25 °C a menudo da lugar a una difusión insuficiente de la tinta sobre el sustrato de papel. Las tintas de inyección acuosas tienen preferiblemente una tensión superficial de al menos 34 mN.m. Tal tensión superficial permite, de hecho, evitar la acumulación de tinta (*pooling*) en placas de boquillas de mojado específicas de los cabezales de impresión.

#### Colorantes

5

10

15

20

25

30

35

Por motivos de solidez a la luz, el colorante en las tintas de inyección acuosas es un pigmento de color y no comprende un tinte. Las tintas de inyección acuosas contienen preferiblemente un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. Una o más tintas de inyección acuosas pueden contener un sinergista de dispersión para mejorar la calidad y la estabilidad de la tinta.

En una realización preferida de las tintas de inyección acuosas, una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas contienen un pigmento de color denominado 'autodispersable'. Un pigmento de color autodispersable no necesita ningún dispersante ya que la superficie del pigmento tiene grupos iónicos que realizan la estabilización electrostática de la dispersión del pigmento. En el caso de los pigmentos de color autodispersables, la estabilización estérica que se obtiene mediante el empleo de un dispersante polimérico se vuelve opcional. La preparación de los pigmentos de color autodispersables es muy conocida en la técnica y puede ejemplificarse por la divulgada en el documento **EP 904327** A (CABOT).

Según la invención, la tinta de inyección acuosa cian comprende un pigmento de ftalocianina de cobre, más preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3 o C.I. Pigment Blue 15:4, lo más preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3.

En una realización preferida, la tinta de inyección acuosa roja comprende C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del 40 mismo.

En una realización preferida, la tinta de inyección acuosa amarilla comprende C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo.

Según la invención, el pigmento para la tinta negra es un negro de carbón, como Regal™ 400R, Mogul™ L y Elftex™ 320 de Cabot Co., o Carbon Black FW18, Special Black™ 250, Special Black™ 350, Special Black™ 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90 y Printex™ 150T de DEGUSSA Co., MA8 de MITSUBISHI CHEMICAL Co., y C.I. Pigment Black 7 y C.I. Pigment Black 11.

También pueden utilizarse cristales mixtos. Los cristales mixtos se denominan también soluciones sólidas. Por ejemplo, en ciertas condiciones, diferentes quinacridonas se mezclan entre sí para formar soluciones sólidas, que son bastante distintas tanto de las mezclas físicas de los compuestos como de los propios compuestos. En una solución sólida, las moléculas de los componentes entran normalmente, aunque no siempre, en la misma red cristalina que uno de los componentes. El patrón de difracción por rayos x del sólido cristalino resultante es característico de ese sólido y puede diferenciarse claramente del patrón de una mezcla física de los mismos componentes en la misma proporción. En dichas mezclas físicas, es posible distinguir el patrón de rayos x de cada uno de los componentes, y la desaparición de muchas de sus líneas es uno de los criterios de la formación de soluciones sólidas. Un ejemplo disponible en el mercado es Cinquasia™ Magenta RT-355-D, de Ciba Specialty Chemicals.

Las partículas de pigmento en la tinta de inyección pigmentada deben ser lo suficientemente pequeñas como para permitir que la tinta fluya libremente a través del dispositivo de impresión por inyección de tinta, especialmente a través de las boquillas de eyección. También es recomendable utilizar partículas pequeñas para maximizar la intensidad de color y ralentizar la sedimentación.

El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 0,05 y 0,3 µm. El

65

tamaño medio de la partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 0,08 y 0,25  $\mu$ m, más preferiblemente de entre 0,10 y 0,23  $\mu$ m.

La cantidad del pigmento usado en la tinta de inyección pigmentada se encuentra entre el 0,1% en peso y el 20% en peso, preferiblemente entre el 1 y el 10% en peso, y lo más preferiblemente entre el 2% en peso y el 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección pigmentada. Se prefiere una concentración de pigmento de al menos un 2% en peso para reducir la cantidad de tinta de inyección que se necesita para producir el patrón de colores, mientras que una concentración de pigmento superior a un 5% en peso reduce la gama de colores (*gamut*) para imprimir el patrón de colores utilizando cabezales de impresión que tienen un diámetro de boquilla de entre 20 y 50 µm.

## **Dispersantes**

5

10

20

45

55

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

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

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABABABAB),
- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
  - copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico.
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
  - formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.
- Dispersantes adecuados son los dispersantes DISPERBYK™, disponibles en BYK CHEMIE, los dispersantes 35 JONCRYL™, disponibles en JOHNSON POLYMERS, y los dispersantes SOLSPERSE™, disponibles en ZENECA. En el documento MC CUTCHEON, Functional Materials, North American Edition, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129, se describe una lista detallada de dispersantes no poliméricos y algunos dispersantes poliméricos.
- 40 El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número Mn de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000.
  - El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en peso Mw inferior a 100.000, más preferiblemente inferior a 50.000 y lo más preferiblemente inferior a 30.000.
  - En una realización particularmente preferida, el dispersante polimérico utilizado en las una o más tintas de inyección pigmentadas es un copolímero que comprende entre el 3% en moles y el 11% en moles de un (met)acrilato de larga cadena alifática en el que la larga cadena alifática contiene al meno 10 átomos de carbono.
- El (met)acrilato de larga cadena alifática contiene preferiblemente 10 a 18 átomos de carbono. El (met)acrilato de larga cadena alifática es preferiblemente el (met)acrilato de decilo. El dispersante polimérico puede prepararse mediante una simple polimerización controlada de una mezcla de monómeros y/u oligómeros que incluye entre el 3% en moles y el 11% en moles de un (met)acrilato de larga cadena alifática en el que la larga cadena alifática contiene al meno 10 átomos de carbono.

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

#### 60 Biocidas

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

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

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

#### 5 Humectantes

10

20

25

30

45

50

Entre los humectantes adecuados se incluyen triacetina, N-metil-2-pirrolidona, 2-pirrolidona, glicerol, urea, tiourea, etilen urea, alquil urea, alquil tiourea, dialquil urea y dialquil tiourea, dioles, incluidos etanodioles, propanodioles, propanotrioles, butanodioles, pentanodioles, y hexanodioles, glicoles, incluidos propilenglicol, polipropilenglicol, etilenglicol, polietilenglicol, dietilenglicol, tetraetilenglicol y mezclas y derivados de los mismos. La 2-pirrolidona, el glicerol y el 1,2-hexanodiol son los humectantes preferidos, puesto que demostraron ser los más eficaces a la hora de mejorar la fiabilidad de la impresión por inyección de tinta en un entorno industrial.

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

La tinta de inyección acuosa incluye preferiblemente un humectante seleccionado del grupo que consta de 2-pirrolidona, glicerol y 1,2-hexanodiol, más preferiblemente una combinación de glicerol y 1,2-hexanodiol.

En una realización preferida, las tintas de inyección acuosas cumplen con una proporción de un porcentaje en peso de glicerol a un porcentaje en peso de 1,2-hexanodiol superior a 6,0, estando ambos porcentajes en peso basados en el peso total de la tinta de inyección. Tal proporción es ventajosa para la acumulación de tinta sobre la placa de boquillas de determinados cabezales de impresión por inyección de tinta.

## Reguladores de pH

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

### **Tensioactivos**

- Las una o más tintas de inyección acuosas pueden contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección.
- Preferiblemente, las una o más tintas de inyección acuosas tienen una tensión superficial de entre 18,0 y 45,0 mN/m a 25 ℃, más preferiblemente una tensión superficial de entre 21,0 y 39,0 mN/m a 25 ℃.
  - Entre los tensioactivos adecuados para las tintas de inyeccion acuosas se incluyen tensioactivos fluorados, sales de ácidos grasos, ésteres de sales de un alcohol superior, sales de sulfonato de alquilbenceno, sales de ésteres de sulfosuccinato y sales de ésteres de fosfato de un alcohol superior (por ejemplo, dodecilbenceno sulfonato sódico y dioctilsulfosuccinato sódico), aductos de óxido de etileno de un alcohol superior, aductos de óxido de etileno de un alquilfenol, aductos de óxido de etileno de un éster de ácido graso de alcohol polihídrico, aductos de acetilenglicol y de óxido de etileno de los mismos (por ejemplo, nonilfenil éter de polioxietileno y SURFYNOL™ 104, 104H, 440, 465 y TG, disponible en AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC.).
    - Los tensioactivos preferidos se seleccionan de entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona.
- Los tensioactivos de silicona son preferiblemente siloxanos y pueden ser alcoxilados, modificados con poliéster, modificados con poliéter, hidroxi 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. Entre los tensioactivos de silicona preferidos se incluyen BYK<sup>TM</sup> 333 y BYK<sup>TM</sup> UV3510 de BYK Chemie.
- 60 Un tensioactivo fluorado comercial particularmente preferido es Capstone™ FS3100 de DU PONT.

Sin embargo, para evitar la acumulación de tinta del conjunto de tintas de inyección acuosas sobre una placa de boquillas de un cabezal de impresión, se prefiere que la tinta de inyección acuosa preferiblemente no contenga un tensioactivo.

### Preparación de tintas de inyección

5

10

30

35

40

45

50

55

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

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

Si la tinta de inyección contiene más de un pigmento, la tinta de color puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolerse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

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

El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende de la selección del pigmento, de los medios mecánicos y de las condiciones de residencia, del tamaño de partícula inicial y final deseado, etc. En la presente invención, pueden prepararse dispersiones de pigmento con un tamaño de partícula medio inferior a 100 nm.

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

En general, es deseable preparar las tintas de color en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Si la molienda de molino se preparó en un disolvente, ésta se diluye con agua y, opcionalmente, con otros disolventes en la concentración apropiada. Si se preparó en agua, la molienda de molino se diluye con agua adicional o con disolventes miscibles en agua para alcanzar en ella la concentración deseada. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

#### Superficies decorativas

Las superficies decorativas se seleccionan del grupo formado por paneles para cocinas, paneles para suelos, paneles para mobiliario, paneles para techos y paneles para paredes.

Un panel decorativo (30) –ilustrado en la Figura 1 por un panel para suelos que también tiene una unión de lengüeta y ranura (33, 32)– incluye preferiblemente al menos una capa central (31) y una capa decorativa (34). Puede aplicarse una capa protectora (35) sobre la capa decorativa (34) para proteger el patrón de colores de la capa decorativa (34) contra el desgaste. También puede aplicarse una capa compensadora (36) en la cara opuesta de la capa central (31) para restringir o evitar un posible plegado del panel decorativo (30). El montaje de la capa compensadora, la capa central, la capa decorativa y, preferiblemente, también una capa protectora para formar un panel decorativo se realiza preferiblemente durante el mismo tratamiento en prensa de, preferiblemente, un proceso de laminación por presión directa (DPL, según sus siglas en inglés).

- 60 En una realización preferida de paneles decorativos, se muelen unos perfiles de lengüeta y de ranura (33 y 32, respectivamente, en la Figura 1) en la cara de los paneles decorativos individuales que les permite deslizarse los unos sobre los otros. En el caso de paneles para suelos, la unión de lengüeta y ranura garantiza que la construcción del suelo sea robusta y protege el suelo al evitar que penetre humedad.
- En una realización más preferida, los paneles decorativos incluyen una lengüeta y una ranura con una forma especial (p. ej. 33 y 32, respectivamente, en la Figura 2) que les permite acoplarse entre sí por presión. La ventaja

de esto es un fácil montaje que no requiere pegamento. La forma de la lengüeta y de la ranura que son necesarias para obtener una buena unión mecánica es muy conocida en la técnica de los suelos laminados, según lo demuestran también los documentos **EP 2280130** A (FLOORING IND), **WO 2004/053258** (FLOORING IND), **US 2008010937** (VALINGE) y **US 6418683** (PERSTORP FLOORING).

5

10

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

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

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

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

En una realización preferida, los paneles decorativos tienen forma de tiras oblongas rectangulares. Las dimensiones de las mismas pueden variar mucho. Preferiblemente, los paneles tienen una longitud superior a 1 m y una anchura superior a 0,1 m. Por ejemplo, los paneles pueden medir 1,3 m de largo y aproximadamente 0,15 m de ancho.

### Capas centrales

30

35

40

45

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

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

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

En vez de una capa central basada en la madera, también se puede utilizar una capa central sintética, tal como la divulgada en el documento **US 2013062006** (FLOORING IND). En una realización preferida, la capa central comprende un material sintético espumado, tal como el polietileno espumado o el cloruro polivinílico espumado.

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

55

65

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

## Sustratos de papel

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

Preferiblemente, las láminas de papel tienen una porosidad (permeabilidad al aire) de entre 8 y 20 s según el método de Gurley (DIN 53120). Tal porosidad permite impregnar fácilmente hasta una lámina pesada de más de 150 g/m² con una cantidad relativamente grande de 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.

El papel para la capa decorativa incluye una o más capas receptoras de tinta para mejorar la calidad de imagen de las tintas de inyección acuosas aplicadas por chorro sobre dicho papel.

Las uno o más capas receptoras de tinta puede ser una capa receptora de tinta de tipo de mezcla de polímeros e/o una capa receptora de tinta de tipo microporosa. En el caso de una capa receptora de tinta de tipo microporosa, los pigmentos están incluidos en la capa receptora de tinta. Estos pigmentos se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita y sílice. El peso de aplicación de la capa receptora de tinta se encuentra preferiblemente entre 2 y 25 g/m².

El aglutinante en esta capa receptora de tinta es preferiblemente un polímero hidrófilo que se selecciona preferiblemente del grupo que consta de alcohol polivinílico, polivinilpirrolidona, acetato polivinílico, almidón, gelatina, carboximetil celulosa, copolímero de etileno/acetato de vinilo, copolímeros de estireno y éster de ácido acrílico o mezclas de los mismos.

Un ejemplo comercialmente disponible de tal sustrato de papel es el papel decorativo Technocell™ MPK9653, disponible en Schoeller Technocel GmbH.

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

En una realización preferida, se emplea papel de estraza (papel Kraft) crudo como papel tintado pardusco en la capa decorativa. El papel de estraza tiene un bajo contenido en lignina, lo cual le aporta una gran resistencia a la tracción. Un tipo preferido de papel de estraza es un papel de estraza absorbente de 40 a 135 g/m² que tiene una gran porosidad y está formado por estraza de madera noble, limpia, de kappa reducida y de buena uniformidad.

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

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

## Resinas termocurables

5

10

15

20

25

30

35

40

55

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

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

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

Tal resina basada en la melamina es una resina que se policondensa al exponerse a calor durante una operación de prensado. El producto secundario de la reacción de policondensación es agua.

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

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

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

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

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

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

### 10 Capas decorativas

5

15

20

30

35

40

50

65

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

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

#### Patrones de colores

El patrón de colores se obtiene mediante la eyección y el secado de una o más tintas de inyección acuosas de un conjunto de tintas de inyección acuosas que incluye una tinta roja con un pigmento como mencionado en la reivindicación 1, sobre el sustrato de papel antes de impregnar dicho sustrato de papel con una resina termocurable.

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

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

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

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

## 45 Capas protectoras

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

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

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

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

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

La capa protectora preferentemente es la capa más exterior, pero en otra realización puede aplicarse sobre la capa protectora una capa superficial termoplástica o elastomérica, preferiblemente de un material termoplástico o elastomérico puro. En este último caso, también se aplica preferiblemente un material termoplástico o elastomérico sobre la otra cara de la capa central.

En los documentos **DE 19725829** C (ITT MFG ENTERPRISES) y **US 3173804** (RENKL PAIDIWERK) se dan ejemplos de recubrimientos líquidos de melamina.

- El recubrimiento líquido puede contener partículas duras, preferiblemente partículas duras transparentes. En los documentos **US 2011300372** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES) y **US 8410209** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES) se divulgan recubrimientos líquidos adecuados para proteger contra el desgaste que contienen partículas duras y procedimientos de fabricación de una capa protectora así.
- La transparencia y también el color de la capa protectora pueden controlarse mediante las partículas duras, cuando comprenden una o una pluralidad de óxidos, nitruros de óxido o una mezcla de óxidos del grupo formado por los elementos Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Zn, Al, Si, Ti, Nb, La, Y, Ce o B.
- La cantidad total de partículas duras y de partículas de material sólido transparentes oscila normalmente entre un 5% en volumen y un 70% en volumen con respecto al volumen total del recubrimiento líquido. La cantidad total de partículas duras se encuentra entre 1 g/m² y 100 g/m², preferiblemente, entre 2 g/m² y 50 g/m².
- Si la capa protectora incluye un papel como lámina de soporte para la resina termocurable, entonces las partículas duras, tales como partículas de óxido de aluminio, se incorporan preferiblemente en o sobre el papel. Entre las partículas duras preferidas se encuentran partículas cerámicas o minerales escogidas del grupo formado por el óxido de aluminio, el carburo de silicio, el óxido de silicio, el nitruro de silicio, el carburo de tungsteno, el carburo de boro y el dióxido de titanio, o de cualquier otro óxido metálico, carburo metálico, nitruro metálico o carbonitruro metálico. Las partículas duras más preferidas son las de corindón y las de las cerámicas denominadas de SiAlON. En principio puede utilizarse una variedad de partículas. Naturalmente, también puede aplicarse cualquier mezcla de las partículas duras anteriormente mencionadas.
  - En una realización alternativa de una capa protectora que incluye un papel como lámina de soporte para la resina termocurable, la impresión por inyección de tinta se realiza sobre el papel de la capa protectora antes de impregnarlo. El otro sustrato de papel, que incluye un agente blanqueador, tal como el óxido de titanio, puede entonces usarse simplemente para enmascarar los defectos superficiales de la capa central.
  - La cantidad de partículas duras presentes en la capa protectora puede determinarse en función de la resistencia al desgaste deseada, preferiblemente mediante un ensayo denominado de Taber, tal como se define en la norma EN 13329 y se divulga además en los documentos **WO 2013/050910** A (UNILIN) y **US 8410209** (CENTER FOR ABRASIVES AND REFRACTORIES).
  - Si la capa protectora incluye un papel, un papel de este tipo también se denomina a menudo revestimiento superior (*overlay*), los cuales son empleados habitualmente en los paneles laminados. En el documento **WO 2007/144718** (FLOORING IND) se dan a conocer procedimientos preferidos de fabricación de un revestimiento superior así.
  - En una realización muy preferida, el panel decorativo se fabrica mediante dos tratamientos en prensa porque dan lugar a una resistencia a la abrasión extremadamente elevada. De hecho, durante el primer tratamiento en prensa, las capas inmediatamente subyacentes a la capa protectora resistente al desgaste se curan sustancial o completamente. Por lo tanto, se evita que las partículas duras comprendidas en la capa protectora resistente al desgaste sean empujadas hacia abajo en relación con la zona superior del panel para suelos, al interior del patrón de colores o debajo del patrón de colores, y éstas permanecen en la zona donde son más eficaces, concreta y esencialmente, encima del patrón de colores. Esto permite alcanzar un punto de desgaste inicial según el ensayo de Taber definido en la norma EN 13329 de más de 10000 tandas, mientras que en un tratamiento en prensa de capas de la misma composición sólo se llegó a poco más de 4000 tandas. Resulta evidente que el uso de dos tratamientos en prensa tal y como se ha definido anteriormente da lugar a un uso más eficaz de las partículas duras disponibles. Una ventaja alternativa del uso de al menos dos tratamientos en prensa reside en el hecho de que, si el producto se prensa dos veces, se puede obtener una tasa de desgaste similar a la del caso en el que se utiliza un solo tratamiento en prensa utilizando menos partículas duras. La disminución de la cantidad de partículas duras es interesante, puesto que las partículas duras tienden a reducir la transparencia de la capa protectora resistente al desgaste, lo cual no es deseable. También resulta posible trabajar con partículas duras de diámetro más pequeño. por ejemplo, partículas que tengan un diámetro medio de partícula de 15 µm o menos, o incluso de 5 µm o menos.

### Capas compensadoras

30

35

40

45

50

- 60 El objeto principal de la(las) capa(s) compensadora(s) es compensar las fuerzas de tracción ejercidas por las capas que hay sobre la cara opuesta de la capa central, de manera que se obtenga un panel decorativo que sea fundamentalmente plano. Una capa compensadora de este tipo es, preferentemente, una capa de resina termocurable que comprende una o más capas de soporte, tales como láminas de papel.
- Tal y como ya se ha explicado en el caso de un panel para mobiliario, la(las) capa(s) compensadora(s) puede(n) ser una capa decorativa complementada opcionalmente por una capa protectora.

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

### Dispositivos de impresión por invección de tinta

Las una o más tintas de inyección acuosas, inclusa la tinta roja mencionada en la reivindicación 1 pueden 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.

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 inyeccion 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.

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. Un "proceso de impresión de pasada única" puede realizarse usando cabezales de impresión por inyección de tinta de ancho de página o múltiples cabezales de impresión por inyección de tinta, escalonados, que cubren toda la anchura de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie del sustrato se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

### **Ejemplos**

5

15

20

25

30

40

65

#### **Materiales**

35 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).

PB15:3 es una abreviatura empleada para Hostaperm™ B4G-KR, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de CLARIANT.

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

PR122 es la abreviatura para C.I. Pigment Red 122, para el cual se usó Inkiet Magenta™ E 02 de CLARIANT.

PY151es una abreviatura empleada para INK JET H4G LV 3853, un C.I. Pigment Yellow 151 de CLARIANT.

PBL7 es una abreviatura empleada para Printex™ 90, un pigmento de negro de carbón de EVONIK.

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

45 **Proxel** es una abreviatura empleada para el biocida Proxel™ Ultra 5 de AVECIA.

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

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

**TEA** es trietanolamina.

**PY139** es Graphtol™ Yellow H2R VP2284, un C.I. Pigment Yellow 139 de CLARIANT.

PY110 es IRGAZIN™ YELLOW L 2040, un C.I. Pigment Yellow 110 de BASF.

PY120 es NOVOPERM™ YELLOW H2G, un C.I. Pigment Yellow 120 de CLARIANT.

**PY128** es CROMOPHTAL™ JET YELLOW 8GT, un C.I. Pigment Yellow 128 de BASF. **PY73** es HANSA™ BRILLIANT YELLOW 4GX, un C.I. Pigment Yellow 73 de CLARIANT.

55 **PY154** es HOSTAPERM™ YELLOW H3G, un C.I. Pigment Yellow 154 de CLARIANT.

PY55 es SEIKAFAST™ YELLOW 2500, un C.I. Pigment Yellow 55 de Dainichiseika Colour & Chemicals Mfg. Co.

**PY97** es Novoperm™ Yellow FGL, un C.I. Pigment Yellow 97 de CLARIANT.

PY17 es GRAPHTOL™ YELLOW GG, un C.I. Pigment Yellow 17 de CLARIANT.

PY138 es Paliotol™ Yellow D0960, un C.I. Pigment Yellow 138 de BASF.

60 **Cab-O-jet™ 450C** es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Blue 15:4 que tiene un tamaño medio de partícula de 115 nm.

Cab-O-jet™ 465M es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Red 122 que tiene un tamaño medio de partícula de 100 nm.

Cab-O-jet™ 470Y es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Yellow 74 que tiene un tamaño medio de partícula de 170 nm.

Cab-O-jet™ 300 es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Black 7 que tiene un tamaño medio de partícula

de 130 nm.

5

30

35

45

55

**D75C** es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Blue 15:3 que tiene una tensión superficial de 55 mN/m y un tamaño medio de partícula de 100 nm.

**D71M** es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Red 122 que tiene una tensión superficial de 50 mN/m y un tamaño medio de partícula de 145 nm.

**D75Y** es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Yellow 74 que tiene una tensión superficial de 55 mN/m y un tamaño medio de partícula de 100 nm.

**D73K** es una dispersión acuosa al 15% de C.I. Pigment Black 7 que tiene una tensión superficial de 55 mN/m y un tamaño medio de partícula de 105 nm.

10 **Emuldur™ 381**<sup>a</sup> es una dispersión de látex acuosa al 40% de sólidos de un polímero de poliéster y poliuretano que tiene una temperatura de transición de de 30 ℃.

Capstone™ FS3100 es un tensioactivo fluorado de DU PONT.

MH es un papel recubierto opaco (120 g/m²), disponible bajo el nombre MH 1281 en MITSUBISHI.

### 15 <u>Métodos de medición</u>

#### 1. Parámetros CIELAB

El espectro de reflectividad de cada muestra se midió tres veces mediante un espectrofotómetro Gretag SPM50 en el intervalo de 380 hasta 730 nm en pasos de 10 nm.

Salvo que se especifique lo contrario, las coordenadas CIE L\* a\* b\* así como la saturación C\* y el ángulo de matiz H\* se calcularon para un observador 2° bajo una fuente de luz D50.

### 25 2. Índice de metamerismo MI

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

$$H^* = tan^{-1} (b^*/a^*)$$
 Ecuación 1  
 $C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$  Ecuación 2.

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

40 
$$\Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$
 Ecuación 3.

El Modelo de Diferencia de Color CIE 1994 aportó un cálculo mejorado de la diferencia de color gracias a la inclusión de algunos factores de ponderación. La diferencia de color medida bajo el nuevo modelo viene indicada por ΔΕ94.

$$\Delta E_{94}^* = \sqrt{\left(rac{\Delta L^*}{K_L}
ight)^2 + \left(rac{\Delta C^*}{1 + K_1 C_1^*}
ight)^2 + \left(rac{\Delta H^*}{1 + K_2 C_1^*}
ight)^2}$$
 Founción 4.

en la que:

$$\Delta L^{*} = L_{1}^{*} - L_{2}^{*}$$
,  $C_{1}^{*} = \sqrt{a_{1}^{*2} + b_{1}^{*2}}$ ,  $C_{2}^{*} = \sqrt{a_{2}^{*2} + b_{2}^{*2}}$ ,  $\Delta C^{*} = C_{1}^{*} - C_{2}^{*}$ ,  $\Delta a^{*} = a_{1}^{*} - a_{2}^{*}$ ,  $\Delta b^{*} = b_{1}^{*} - b_{2}^{*}$  and  $\Delta H^{*} = \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C^{*2}}$ 

y en la que los factores de ponderación dependen de la aplicación. Para aplicaciones de decoración:  $K_L=1$ ,  $K_1=0,045$  y  $K_2=0.015$ .

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

ese primer material por medio de la impresión por inyección de tinta.

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

5

- Fuente de luz equienergética: iluminante CIE E
- Luz del día: D50, D55, D65
- Iluminantes CIE estándar: A (filamento de tungsteno), B (luz del día directa), C (luz del día a la sombra)
- Fluorescente: F1 a F12 de la Serie F CIE

10

20

25

El espectro de reflectividad de cada muestra se midió tres veces mediante un espectrofotómetro Gretag SPM50 spectrophotometer en el intervalo de 380 hasta 730 nm en pasos de 10 nm. El cálculo supuso el espectro de reflectividad del material en conjunción con el espectro de la fuente de luz. Las coordenadas CIE L\* a\* b\* para un observador 2°, así como la saturación C\* y el ángulo de matiz H\*, fueron calculadas para cada material y para cada

15 fuente de luz.

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

El índice de metamerismo para los 2 materiales fue definido como tres veces la desviación estándar de ΔΕ\*94. Cuanto menor sea el índice de metamerismo, menor diferencia de color se verá entre los 2 materiales cuando se comparen entre sí mientras se cambia la fuente de luz dentro del conjunto seleccionado de 19 fuentes de luz. Para obtener una reproducción fiel de colores de madera con metamerismo mínimo, el índice de metamerismo debería tener un valor no superior a 1.0.

### 3. Tensión superficial

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

#### 4. Viscosidad

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

## 5. Tamaño de partícula medio

40 Se diluyó una muestra de tinta con acetato de etilo hasta una concentración de pigmento del 0,002% en peso. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determinó con un Nicomp™ 30 Submicron Particle Analyzer basado en el principio de dispersión de luz dinámica.

A fin de obtener buenas características de aplicación por chorro (aplicación por chorro y calidad de impresión), el tamaño de partícula medio de las partículas dispersas es preferiblemente inferior a 250 nm.

## 6. Estabilidad de tinta

Se considera que la tinta de inyección es una dispersión de pigmento estable si el tamaño medio de partícula no aumenta más de un 15% después de un tratamiento térmico de 7 días de duración a 60 °C.

Se considera que la tinta de inyección es una dispersión de pigmento estable si la viscosidad no aumenta más de un 10% después de un tratamiento térmico de 7 días de duración a 60 °C.

#### 55 7. Solidez a la luz

La solidez a la luz se determinó como el cambio de matiz de color ∆E94\* entre una muestra de impresión medido una hora después de imprimir y la misma impresión tras un exposición de 1 semana de duración a una luz de xenón en un dispositivo de envejecimiento Atlas Xenotest™ 150S a una irradiancia de 300-800 nm a 1250 W/m² realizada en interiores detrás de un vidrio para ventanas.

Un valor del cambio de matiz de color ΔE94\* de 1,0 es claramente visible a simple vista.

### 8. Escala de Lana Azul

65

Se utilizó la Escala de Lana Azul como medida de la solidez a la luz de las muestras impresas por inyección de tinta. Este ensayo es originario de la industria textil, pero ha sido adoptado por el sector de suelos laminados (véase, p. ej., el sitio web de la asociación de fabricantes europeos de suelos laminados: ww.eplf.com).

Se tomaron dos muestras idénticas. Una se dejó a oscuras como muestra de control y la otra se colocó bajo el equivalente de la luz solar durante un periodo de tres meses. Además, se puso una tarjeta de ensayo de decoloración de textil de lana azul estándar conforme a la norma ISO 105-b01 en las mismas condiciones de luz que las de la muestra sometida a ensayo. A continuación se evaluó el grado de decoloración de la muestra comparándola con el color original.

10

Se da una puntuación de 0 a 8 al determinarse cuál de las ocho tiras en la tarjeta tipo de lana azul se ha decolorado en la misma medida que la muestra sometida a ensayo. Cero denota una solidez a la luz extremadamente mala, mientras que se considera que si una tira ha recibido una puntuación de ocho es que no se ha alterado con respecto al original y que, por tanto, es sólida a la luz y permanente.

15

El sector de laminados para suelos espera que un suelo laminado tenga una puntuación de 6 o más en la Escala de Lana Azul.

#### 9. Latencia

20

La latencia es el tiempo que pueden dejarse destapadas y en reposo las boquillas antes de que se produzca un descenso significativo del rendimiento de impresión, por ejemplo, una reducción de la velocidad de gota, que afecte de manera notoria a la calidad de imagen o, incluso, de que se estropeen boquillas y dejen de eyectar tinta.

- Se realizaron impresiones utilizando un cabezal de impresión KJ4B Kyocera a una temperatura de cabezal de 32°C y a 600 dpi en un papel microporoso brillante después de haber dejado las boquillas destapadas y en reposo durante 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos y 60 minutos. Se evaluó la calidad de imagen en la muestra impresa mediante una comprobación de la existencia de boquillas estropeadas y de la irregularidad de la imagen.
- 30 Si no se observó ningún efecto negativo a los 60 minutos, se consideró por tanto que la latencia era superior a 60 minutos. Por el contrario, si no se observó una buena calidad de imagen tras 10 minutos, se consideró que la latencia era inferior a 10 minutos. Entre 10 y 60 minutos se observó una latencia intermedia. Cuanto más tiempo puede pasar abierto un cabezal, mejor es la latencia de la tinta. Es deseable una latencia superior a 30 minutos.
- 35 10. Acumulación de tinta (pooling)

La acumulación de tinta consiste en la formación de charcos de tinta en una placa de boquillas de cabezal de impresión a medida que se eyecta tinta con el paso del tiempo, lo cual da lugar a una pérdida de calidad de imagen y de resolución.

40

Se realizó una evaluación de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 4.

#### Tabla 4

	1 4514 4
Criterio	Observación
OK	no se aprecia acumulación de gotas de tinta sobre la placa de boquillas
No OK	acumulación de gotas de tinta apreciable sobre la placa de boquillas

### 45 Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra un conjunto de tintas de inyección acuosas que es adecuado para la impresión de patrones de colores para laminados para suelos y que tiene también una fiabilidad suficiente para la impresión por inyección de tinta industrial en el que la variante del conjunto de tintas en la que se utiliza la tinta roja R1 ilustra la presente invención.

#### Preparación de tintas de invección

Cada una de las tintas de inyección se preparó de la misma manera diluyendo una dispersión pigmentada concentrada con los otros componentes de tinta.

La dispersión pigmentada acuosa concentrada se preparó de la misma manera para cada pigmento de color mezclando una composición según la Tabla 5 durante 30 minutos utilizando una mezcladora de tipo Disperlux™ Yellow.

60

Tabla 5

Componente	Concentración (% en peso)
Pigmento	15,00
Edaplan	15,00
Proxel	0,02
Agua	para obtener 100,00% en peso

A continuación se molió cada dispersión de pigmento acuosa concentrada utilizando un molino Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm de tipo YTZ™ Grinding Media (disponible en TOSOH Corp.). El molino se llenó hasta la mitad de su volumen con las perlas de trituración y luego se molió la dispersión durante 3 horas a una tasa de flujo de 200 ml/min. y una velocidad de rotación de 15 m/s. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión de pigmento acuosa concentrada sirvió como base para la preparación de la tinta de inyección.

Las tintas de inyección se prepararon mezclando los componentes según la formulación general de la Tabla 6, estando los valores expresados en % en peso con respecto al peso total de la tinta. El componente TEA se usó para obtener un pH entre 8,5 y 8,2. Se añadió agua para completar la tinta hasta obtener la concentración de pigmento deseada.

Tabla 6

Componente (en % en peso)	С	R1	R2	Υ	К
PB15:3	2,20				
PR254		2,70			
PR122			3,0		
PY151				3,85	
PBL7					2,70
Edaplan	2,20	2,70	2,70	3,85	2,70
1,2-hexanodiol	3,00	3,00	3,00	2,50	3,00
Glicerol	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG 200	20,00	18,00	15,00	13,00	
PEG 600					11,90
Proxel	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TEA	0,60	0,50	0,60	0,70	0,50
Agua		para obter	ner 100,00°	% en peso	
Viscosidad (mPa.s) a 32°C	5,5	5,3	5,2	4,6	5,2
Tensión superficial (mN/m)	35,9	35,6	33,5	35,4	35,6
Tamaño medio de partícula (nm)	153	150	152	220	123

Se descubrió que la tinta de inyección amarilla era de entre las cuatro tintas de inyección la más crítica para el rendimiento. Como la fiabilidad en la impresión por inyección de tinta industrial se vuelve más crítica cuanto mayores son las concentraciones de pigmento, se preparó un número de tintas de inyección amarillas Y1 a Y10 de la misma manera que la tinta de inyección Y de la Tabla 6, con la única salvedad que se aumentaron las concentraciones de pigmento amarillo y de dispersante en un 4,70% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección amarilla.

25 **Tabla 7** 

15

Tinta de inyección
--------------------

Y1	PY151
Y2	PY74
Y3	PY110
Y4	PY128
Y5	PY120
Y6	PY73
Y7	PY154
Y8	PY55
Y9	PY97
Y10	PY138

### Evaluación y resultados

### Latencia

5

Se comprobó la latencia de las tintas de inyección cian, roja y negra de la Tabla 6 y de las tintas de inyección amarillas de la Tabla 7 que tienen una concentración de pigmento del 4,70% en peso. En la Tabla 8 se muestran los resultados.

10 Tabla 8

Tinta de inyección	Tipo de pigmento	Latencia
С	PB15:3	Más de 30 minutos
R1	PR254	Más de 60 minutos
R2	PR122	Más de 60 minutos
K	PBL7	Más de 60 minutos
Υ	PY151	Más de 30 minutos
Y1	PY151	Más de 30 minutos
Y2	PY74	Más de 30 minutos
Y3	PY110	Menos de 10 minutos
Y4	PY128	Menos de 10 minutos
Y5	PY120	Más de 30 minutos
Y6	PY73	Menos de 10 minutos
Y7	PY154	Menos de 10 minutos
Y8	PY55	Menos de 10 minutos
Y9	PY97	Menos de 10 minutos
Y10	PY138	Menos de 10 minutos

Como puede verse en la Tabla 8, las tintas de inyección cian, rojas y negra tenían una buena latencia, mientras que solo las tintas de inyección amarillas que contenían los pigmentos PY151, PY74 y PY120, respectivamente, demostraron tener una buena latencia.

## Estabilidad de la tinta

15

La estabilidad de la tinta se comprobó comparando el tamaño medio de partícula y la viscosidad tras un tratamiento térmico de 1 semana a 60 °C. En la Tabla 9 se muestran los resultados.

Tabla 9

Tinta de		Tamar	io medio de partícula		Viscosidad
inyección	Pigmento	nm	Aumento en % tras 1 semana a 60 °C	mPa.s	Aumento en % tras 1 semana a 60 ℃
С	PB15:3	153	0%	5,5	0%
R1	PR254	150	1%	5,3	0%
R2	PR122	152	0%	5,2	0%
K	PBL7	123	0%	5,2	0%
Y1	PY151	220	0%	4,6	0%
Y2	PY74	140	16%	4,7	5%
Y3	PY110	166	0%	4,2	4%
Y4	PY128	188	114%	6,5	190%
Y5	PY120	189	0%	4,2	0%
Y6	PY73	250	0%	5,0	0%
Y7	PY154	266	81%	4,3	13%
Y8	PY55	175	0%	4,4	0%
Y9	PY97	224	3%	5,0	0%
Y10	PY138	174	0%	5,4	0%

Como puede verse en la Tabla 9, las tintas de inyección que contenían los pigmentos amarillos PY128 y PY154, respectivamente, demostraron tener una estabilidad de tinta insuficiente como para obtenerse una impresión fiable en un entorno industrial.

Solidez a la luz

15

Sobre un sustrato de papel MH se imprimió una mancha de color que cubría toda la superficie empleando un cabezal de impresión KJ4B Kyocera a una temperatura de cabezal de 32°C y a 600 dpi.

De nuevo se constató que la solidez a la luz de la tinta de inyección amarilla era la más crítica. En la Tabla 10 y en la Tabla 11 se muestran, respectivamente, los resultados de solidez a la luz de las muestras impresas antes y después de 1 semana de exposición a la luz de xenón.

Tabla 10

Tinta de inyección	Pigmento	L*	a*	b*	C*	H*
Y1	PY151	89,12	-14,98	91,23	92,45	99,32
Y2	PY74	85,56	-6,81	107,70	107,91	93,62
Y3	PY110	78,26	13,99	111,79	112,66	82,87
Y4	PY128	89,22	-19,72	94,72	96,75	101,76
Y5	PY120	86,20	-12,31	91,55	92,38	97,66
Y6	PY73	86,77	-10,92	102,94	103,51	96,06
Y7	PY154	88,36	-11,99	91,43	92,21	97,47
Y8	PY55	82,31	4,18	120,76	120,84	88,02
Y9	PY97	88,25	-13,40	97,61	98,53	97,81
Y10	PY138	88,69	-20,85	92,91	95,22	102,65

Tabla 11

Tinta de inyección	Pigmento	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔΗ*	ΔE94*
Y1	PY151	0,19	-0,95	-1,73	-1,56	1,21	0,61
Y2	PY74	-0,53	0,29	-0,10	-0,12	0,28	0,54
Y3	PY110	0,51	-2,04	0,34	0,07	2,07	0,92
Y4	PY128	0,08	-1,40	-2,34	-2,03	1,82	0,83
Y5	PY120	0,84	-1,36	-1,33	-1,14	1,52	1,07
Y6	PY73	-1,72	0,08	0,02	0,00	0,08	1,72
Y7	PY154	0,02	-0,80	-1,28	-1,17	0,95	0,46
Y8	PY55	3,13	-8,59	12,31	11,64	9,48	5,16
Y9	PY97	-0,06	-1,44	-0,85	-0,65	1,54	0,63
Y10	PY138	-0,49	-2,45	-4,32	-3,73	3,28	1,57

Los pigmentos amarillos PY151, PY74, PY154 y PY95 dieron los mejores resultados de solidez a la luz tras la exposición a la luz de xenón.

Como las tintas de inyección que contenían los pigmentos PY154 y PY97, respectivamente, suspendieron a la hora de obtenerse una impresión por inyección de tinta fiable y los resultados de las demás tintas de inyección amarillas en el ensayo de solidez a la luz por exposición a luz de xenón fueron malos, solo se sometieron al ensayo de la Escala de Lana Azul las tintas de inyección amarillas Y1 y Y2 que contenían los pigmentos PY151 y PY74, respectivamente. En la Tabla 12 se dan los resultados de solidez a la luz de las tintas de inyección amarillas Y1 y Y2 mediante el ensayo de la Escala de Lana Azul.

Tabla 12

7	h
	v

20

10

5

Tinta de inyección	Pigmento	Escala Blue Wool
Y1	PY151	6 a 7
Y2	PY74	< 3

A pesar de que el resultado de la tinta Y2 en el ensayo de solidez a la luz por exposición a luz de xenón fue algo mejor que el de la tinta Y1, sorprendentemente la tinta Y2 no superó el ensayo de la Escala de Lana Azul con luz solar. La tinta de inyección amarilla Y1 satisfizo las expectativas del sector de laminados para suelos al obtener una puntuación superior a 6 en la Escala de Lana Azul.

### Metamerismo

El metamerismo se evaluó utilizando como material de referencia un recubrimiento realizado con una tinta de inyección amarilla curable por radiación UV Agora<sup>TM</sup> G2 de Agfa Graphics NV. Esta tinta se utiliza satisfactoriamente a la hora de imprimir sobre superficies plásticas, por ejemplo, en tiras laterales para mobiliario de un panel laminado de MDF.

Un sustrato PET100 se recubrió con la tinta de inyección Agora™ G2 en un espesor de 6 μm mediante un aplicador de barra. La muestra recubierta se curó completamente utilizando un transportador Fusion DRSE-120 equipado de una lámpara Fusion VPS/I600 (bombilla D) que transportó la muestra bajo la lámpara UV sobre una cinta transportadora a una velocidad de 20 m/min.

Como segundo material para el ensayo de metamerismo se utilizó una muestra de tinta de inyección amarilla impresa utilizando un cabezal de impresión KJ4B Kyocera a una temperatura de cabezal de 32°C y a 600 dpi sobre un sustrato de papel PGA con una cobertura superficial del 100%. Los resultados del ensayo de metamerismo se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13

Tinta de inyección Pigmento MI
--------------------------------

Y1	PY151	0,99
Y2	PY74	3,67
Y3	PY110	9,77
Y4	PY128	0,63
Y5	PY120	2,36
Y6	PY73	2,01
Y7	PY154	1,90
Y8	PY55	1,93
Y9	PY97	2,31
Y10	PY138	0,40

Cuando se imprimió una gran variedad de motivos decorativos que ya habían sido impresos por rotograbado en el sector de laminados para suelos, se constató que el conjunto de tintas de inyección CR1YK era más idóneo para imprimir patrones de color de madera que el conjunto de tintas de inyección CR2YK. No sólo el metamerismo fue mejor con el conjunto de tintas CR1YK, sino que se vio que la gama de colores que podía obtenerse y el consumo generalmente menor de tintas para producir patrones de color de madera eran favorables en el caso del conjunto de tintas CR1YK.

#### Ejemplo 2

5

10

Este ejemplo ilustra la fabricación de una superficie decorativa.

Fabricación de una superficie decorativa

- Se obtuvo una capa decorativa imprimiendo un patrón de madera decorativo sobre un papel decorativo de tipo Technocell™ MPK9653 (100 g/m²) utilizando el conjunto de tintas de inyección CR1YK en la Tabla 6 y un cabezal de impresión KJ4B Kyocera a una temperatura de cabezal de 32 ℃ a 600 dpi. El peso seco de la tinta aplicada por chorro fue inferior a 1,0 g/m².
- Se impregnó un panel decorativo impreso con una solución acuosa que contenía un 60% en peso de resina basada en melamina-formaldehído y se secó hasta que le quedó una humedad residual de unos 8 g/m². Se descubrió que tuvo lugar una impregnación homogénea en un plazo de tiempo que era aceptable para la fabricación a escala industrial.
- Se elaboró un conjunto como el mostrado en la Figura 1, en el que la capa decorativa preparada se interpuso entre un núcleo de HDF y una capa protectora de papel impregnado en resina de melamina-formaldehído no impreso que contenía óxido de aluminio para darle durabilidad. A continuación, el conjunto se prensó en caliente. El laminado para suelos obtenido demostró tener una buena calidad.

## 30 Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra cómo la proporción de humectantes mejora la acumulación de tinta (pooling) sobre la placa de boquillas de ciertos tipos de cabezales de impresión.

## 35 Preparación de tintas de inyección

Cada una de las tintas de inyección se preparó de la misma manera diluyendo una dispersión pigmentada concentrada con los otros componentes de tinta indicados en la Tabla 14. La dispersión pigmentada concentrada acuosa se preparó de la misma manera como en el Ejemplo 1.

Tabla 14

Componente (en % en peso)	R-A	K-A	R-B	K-B
PR254	2,70		2,70	
PBL7		3,00		3,00
Edaplan	2,70	3,00	2,70	3,00

1,2-hexanodiol	4,90	4,90	3,00	3,00
Glicerol	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG 200			18,00	
PEG 600	15,00	13,50		11,90
Proxel	0,01	0,01	0,01	0,01
TEA	para obtener un pH = 9,0			
Agua	para obtener 100,00% en peso			

## Evaluación y resultados

La tensión superficial y la acumulación de tinta (pooling) se evaluaron sobre la placa de boquillas de un cabezal de impresión KJ4B Kyocera. En la Tabla 15 se muestran los resultados.

Tabla 15

Tinta de inyección	Proporción Glicerol/1,2-hexanodiol	Tensión superficial(mN/m)	Acumulación de tinta (pooling)
R-A	4,1	32,3	No OK
K-A	4,1	32,9	No OK
R-B	6,7	34,9	OK
K-B	6,7	35,3	OK

## 10 Lista de números de referencia

## Tabla 16

30	Panel decorativo
31	Capa central
32	Ranura
33	Lengüeta
34	Capa decorativa
35	Capa protectora
36	Capa compensadora

#### REIVINDICACIONES

- Procedimiento para la fabricación de superficies decorativas que incluye los pasos de: a) imprimir por inyección de tinta un patrón de colores sobre un sustrato de papel con una o más tintas de inyección acuosas 5 pigmentadas de un conjunto de tintas de invección acuosas, y a continuación b) impregnar el sustrato de papel con una resina termocurable, en el que la impresión por inyección de tinta se lleva a cabo mediante un proceso de impresión a pasada única, en el que el sustrato de papel incluye una o más capas receptoras de tinta para meiorar la calidad de imagen de las tintas de invección acuosas aplicadas por chorro sobre dicho sustrato de papel, en el que dichas una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas se aplican por chorro a una 10 temperatura de eyección de no más de 35 °C y en el que dichas una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas incluyen una tinta de invección acuosa roja R. en el que la tinta de invección acuosa roja R se utiliza además de un conjunto de tintas de inyección acuosas CMYK o la tinta de inyección roja R se utiliza en lugar de la tinta de inyección acuosa magenta M para formar un conjunto de tintas de inyección acuosas CRYK, con la condición de que las tintas de inyección acuosas pigmentadas no incluyan un aglutinante de látex 15 polimérico.
  - 2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que dichas una o más capas receptoras de tinta contienen un pigmento seleccionado del grupo que consta de óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, boehmita y sílice.
  - 3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 o 2, en el que la tinta de inyección acuosa roja R contiene un pigmento C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo.
- 4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 o 2, en el que la tinta de inyección acuosa roja R contiene C.I. Pigment Red 122.

20

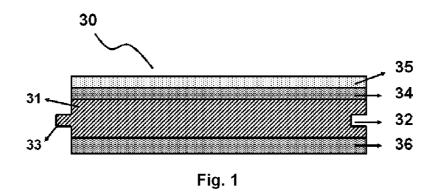
30

40

50

- 5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la tinta de inyección acuosa amarilla Y contiene un pigmento amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 74, C.I. Pigment Yellow 120 y C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo.
- 6. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 5, en el que la tinta de inyección acuosa amarilla Y contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo.
- 7. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 o 2, en el que el conjunto de tintas de inyección acuosas para la fabricación de superficies decorativas incluye:
  - a) una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre,
  - b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo.
  - c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo, y
  - d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, con la condición de que las tintas de inyección acuosas no incluyan un aglutinante de látex polimérico.
- 8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la resina termocurable es una resina a base de melamina.
  - 9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que incluye además el paso c) de prensar en caliente el papel termocurable que lleva el patrón de colores en un panel decorativo seleccionado del grupo que consta de paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.
  - 10. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el panel decorativo incluye una lengüeta y una ranura con las que puede obtenerse una unión mecánica sin pegamento entre paneles decorativos.
  - 11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el panel decorativo incluye una capa protectora que contiene partículas duras en una cantidad de entre 1 g/m² y 100 g/m².
- 12. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dichas una o más tintas de inyección acuosas se aplican por chorro a una temperatura de eyección entre 20 °C y 33 °C.
  - 13. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el dichas una o más tintas de inyección acuosas se aplican por chorro mediante un cabezal de impresión piezoeléctrico.

14. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el sustrato de papel tiene una porosidad (permeabilidad al aire) según el método de Gurley (DIN 53120) de entre 8 y 20 s.



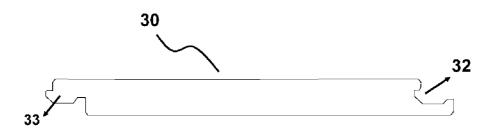


Fig. 2