

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 959 934**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.08.2018 E 18188385 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2023 EP 3608372**

54 Título: **Fabricación de cuero decorado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.02.2024

73 Titular/es:
**AGFA NV (100.0%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE**

72 Inventor/es:
**COURTET, VINCENT;
LENAERTS, JENS y
LI, YIRU**

74 Agente/Representante:
TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 959 934 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fabricación de cuero decorado

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a la fabricación de cuero natural decorado y de artículos de cuero fabricados con ello.

10 **Antecedentes de la invención**

El cuero natural se decoraba por serigrafía. Sin embargo, la serigrafía es laboriosa, ya que se requiere una malla individual para la aplicación de cada color. Esto resulta costoso y lleva mucho tiempo, especialmente cuando se desea una personalización o adaptación. Recientemente se han divulgado tecnologías de impresión digital en las que se utilizan tintas de inyección curables por radiación UV para la impresión sobre cuero natural. Las tintas de inyección curables por radiación UV tienen la ventaja de que pueden imprimirse sobre sustratos sustancialmente no absorbentes, incluso el cuero natural que, después del curtido y del acondicionamiento (*crusting*), se ha recubierto con una capa pigmentada.

20 Por ejemplo, en el documento **WO 2013/135828 A** (CODUS) se divulga un procedimiento de impresión en cuero que comprende los pasos de a) aplicar un aceptor de tinta directamente sobre la superficie del cuero, b) aplicar tinta directamente sobre el aceptor por inyección de tinta, c) aplicar un aditivo a la tinta, d) calentar una superficie de una barrera que es sustancialmente impermeable a la tinta y e) hacer que la barrera calentada entre directamente en contacto con el aceptor de tinta, el aditivo y la tinta sobre la superficie de cuero para ablandar el aditivo, el aceptor de tinta y la tinta hacia el interior del cuero de modo que la tinta penetre hacia el interior del cuero.

30 En el documento **EP 3 222 684** se divulgan tintas de inyección curables por radiación UV líquidas que se pueden imprimir sobre cuero natural. El problema técnico solucionado por el documento EP 3 222 684 A1 consiste en proporcionar una composición que puede ofrecer un mejor compromiso entre la resistencia al rayado y la flexibilidad, comprendiendo la composición al menos un compuesto polimerizable polifuncional que está presente en una cantidad de al menos un 20,0% en peso con respecto al peso total de la composición polimerizable.

35 La impresión digital facilita la personalización de artículos de cuero. Los artículos de cuero de lujo demandan que la calidad de imagen del cuero impreso sea elevada. Normalmente se emplea un fondo blanco para mejorar el brillo de color.

40 Una opción consiste en usar cuero de color blanco. La fabricación de cuero de color blanco se conoce desde hace mucho, y puede conseguirse blanqueando (cf., p. ej., los documentos **GB 565969 A** (LEINER) y **US 3892523** (ROHM y HAAS)) e incorporando sales y pigmentos blancos en las pieles o pellejos (cf., p. ej., los documentos **US 2194610** (VANDERBILT) y **GB 111304 A** (BLATZ)).

45 Sin embargo, los artículos de cuero tienen distintas calidades, como el marrón y el negro. Sería posible imprimir el color de fondo marrón o negro sobre el cuero blanco, pero el aspecto lujoso de un artículo de cuero disminuye sustancialmente cuando en éste es visible una cara del cuero de color blanco impreso o cuando existen perforaciones, por ejemplo, para coser juntos trozos de cuero o con fines de aireación en, p. ej., asientos de coche de cuero. Además, por lo general el uso de cuero de color blanco no ayuda mucho a reducir las inconsistencias de color o los defectos superficiales, tales como las rayaduras provocadas por alambre de espino, que habitualmente se encuentran en la superficie de un cuero natural.

50 Otra opción para proporcionar un fondo blanco consiste en utilizar una tinta de inyección blanca, lo cual también se propone en el anteriormente mencionado documento **WO 2013/135828** (CODUS), en la Figura 4, y en el documento **GB 2510696 A** (SERICOL), en las líneas 12 y 35 de la página 13. No obstante, se observó que la aplicación de tinta de inyección blanca en cantidades suficientes como para enmascarar defectos superficiales, colores e inconsistencias de color del cuero tuvo como resultado una flexibilidad insuficiente del cuero impreso, lo cual se tradujo en la aparición de grietas en la imagen impresa después de que el cuero se ha doblado múltiples veces. Este último extremo también se ha confirmado en el documento **GB 2510696 A** (SERICOL), en las líneas 26 a 34 de la página 1. La solución para los problemas de flexibilidad aportada por el documento **GB 2510696 A** (SERICOL) consiste en utilizar tintas curables por radiación híbridas que contengan elevadas cantidades de disolvente orgánico (en la reivindicación 1 se sugiere al menos 50% en peso 1). Sin embargo, el uso de tintas curables por radiación que contienen elevadas cantidades de disolvente provoca el deterioro de la calidad de imagen, puesto que los colores se corren, y se retrasa un curado intermedio por radiación UV (*UV pinning*) efectiva debido a la presencia de los disolventes orgánicos que primero deben evaporarse. Además, cuando se emplean niveles elevados de disolventes orgánicos, dichos disolventes tienden a evaporarse por las boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta durante periodos prolongados sin impresión, lo que da como resultado el fenómeno de las conocidas como boquillas estropeadas (obturadas). La fiabilidad de un proceso de impresión por inyección de tinta es de gran importancia económica en un ambiente manufacturero.

Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de proporcionar procedimientos de fabricación de cuero decorado que tenga una calidad de imagen y flexibilidad elevadas sin por ello sacrificar la fiabilidad de la impresión por inyección de tinta o la sensación de lujo de un artículo de cuero.

Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un procedimiento de fabricación para decorar cuero natural según la reivindicación 1.

Sorprendentemente, se descubrió que podía obtenerse un cuero impreso por inyección de tinta que presentaba una flexibilidad y una calidad de imagen excelentes utilizando una combinación específica de compuestos polimerizables y teniendo en cuenta el número de grupos polimerizables así como su temperatura de transición vítrea T_g.

El espesor de la capa de tinta de una tinta de inyección curable por radiación de color blanco suele ser mucho más superior al de las tintas de inyección de color. También se observó que se obtuvo una mejora adicional de la flexibilidad aumentando el contenido del pigmento blanco hasta un nivel en la tinta superior a de un 8 a un 16% en peso, que es el que normalmente se aplica en las tintas de inyección curables por radiación UV. Al aumentar el contenido de pigmento blanco, se obtiene una capa de tinta blanca más delgada que también demostró ser ventajosa para la flexibilidad.

Estos y otros objetos de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra un flujograma del proceso de fabricación tradicional de artículos de cuero que consta de distintas fases y ubicaciones.

La **Figura 2** muestra esquemáticamente un corte transversal de una piel de animal que incluye un grano (21) y un corion (23) separada por una unión entre grano y corion (22). Entre los distintos cueros que se fabrican a partir de la piel de animales se encuentran el cuero plena flor (24) (*full grain leather*), el cuero de grano superior (*top grain leather*) (25) y el serraje (26) (*split leather*).

La **Figura 3** muestra esquemáticamente un corte transversal de un cuero impreso por inyección de tinta (30) que incluye, sobre el cuero en crust (31), un recubrimiento base (32) que lleva una tinta de inyección blanca curable por radiación (33) y tintas de inyección de color curables por radiación (34 y 35).

La **Figura 4** muestra esquemáticamente un corte transversal de un cuero natural decorado (40) que incluye, sobre el cuero en crust (44), un recubrimiento base (43), una imagen decorativa impresa por inyección de tinta (42) y un recubrimiento superior protector (41).

Descripción

Definiciones

La expresión "cuero en crust" significa cuero que ha sido curtido y acondicionado (*crusted*), pero no acabado.

El término "monofuncional", tal y como se utiliza en compuestos polimerizables monofuncionales, significa compuestos que incluyen un único grupo polimerizable.

El término "polifuncional", tal y como se utiliza en compuestos polifuncionales, significa compuestos que incluyen dos, tres o más grupos polimerizables.

El término "curable por radiación" significa que la tinta de inyección es curable por radiación actínica, como radiación UV, y por haz de electrones, preferiblemente radiación UV.

Procedimientos de fabricación de cuero decorado

Un procedimiento de fabricación para decorar cuero natural con una imagen decorativa según una realización preferida de la presente invención incluye las siguientes etapas: aplicar por chorro una imagen decorativa con una o más tintas de inyección curables por radiación sobre una superficie de cuero y curar las tintas de inyección curables por radiación aplicadas por chorro sobre la superficie de cuero, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen un colorante y una composición polimerizable que contiene entre un 0,5% en peso y un 15,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales y al menos un 85,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición polimerizable, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen entre un 0% en peso y un

35,0% en peso de disolvente orgánico, y en el que el valor Tg tinta, es decir la temperatura de transición vítrea de las una o más de inyección curables por radiación, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 25°C,

$$Tg\ tinta = \frac{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{273,15 + Tg\ PC(i)}} - 273,15$$

5

Fórmula (I),

en la que

10 i y n son números enteros, n es el número total de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radiación, TgPC(i) es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius del compuesto polimerizable PC(i) y % en peso PC(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable PC(i), y en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

15 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, la temperatura de transición vítrea de las una o más tintas de inyección curables por radiación, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 22°C, más preferiblemente entre -10°C y 20°C y lo más preferiblemente entre -5°C y 19°C.

20 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, una de las una o más tintas de inyección curables por radiación incluye un pigmento blanco como colorante, más preferiblemente el pigmento blanco está presente en la tinta de inyección curable por radiación en una cantidad de al menos un 17,5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. Como pigmento blanco se prefiere en particular un pigmento de dióxido de titanio, tal como el rutilo.

25 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, la composición polimerizable contiene al menos un 88,0% en peso, preferiblemente al menos un 90,0% en peso, más preferiblemente al menos un 94,0% en peso y lo más preferiblemente al menos un 98,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales con respecto al peso total de la composición polimerizable.

30 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, la composición polimerizable contiene entre un 0,0% en peso y un 5,0% en peso, más preferiblemente entre un 0,0% en peso y un 2,0% en peso y lo más preferiblemente un 0,0% en peso de compuestos polimerizables polifuncionales que tienen más de dos grupos polimerizables.

35 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, la composición polimerizable contiene entre un 0,5% en peso y un 13,0% en peso, más preferiblemente entre un 1,0% en peso y un 9,0% en peso y lo más preferiblemente entre un 3,0% en peso y un 6,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales que se seleccionan preferiblemente del grupo que consta de diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona y diacrilato de hexanodiol etoxilado. La inclusión de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales en los rangos anteriores tiene un efecto ventajoso sobre la resistencia de la capa de tinta y sobre la velocidad de curado.

40 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, al menos un 95% en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales se selecciona del grupo que consta de monómeros, oligómeros, fotoiniciadores polimerizables, co-iniciadores polimerizables, tensioactivos polimerizables e inhibidores polimerizables.

45 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, al menos un 50% en peso, preferiblemente un 60% en peso, más preferiblemente un 70% en peso y lo más preferiblemente un 80% en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales incluyen un acrilato como grupo polimerizable. La presencia de acrilato como grupo polimerizable en los rangos anteriores de compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales influye ventajosamente en la velocidad de curado.

50 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, menos del 50% en peso, preferiblemente menos del 40% en peso, más preferiblemente menos del 25% en peso y lo más preferiblemente ninguno de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales incluye un metacrilato como grupo polimerizable. Limitar la presencia de metacrilato como grupo polimerizable a los rangos anteriores de compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales influye ventajosamente en la velocidad de curado.

55 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, las tintas de inyección curables por radiación incluyen entre un 0% en peso y un 25% en peso, preferiblemente entre un 0% en peso y un 15% en peso, más preferiblemente entre un 0% en peso y un 10% en peso de disolvente orgánico con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. En la realización lo más preferida, no se añade intencionadamente un disolvente orgánico. La calidad de imagen se ve mejorada cuando se utiliza menos disolvente orgánico. Si no hay disolvente orgánico presente, es posible realizar una fijación instantánea por radiación UV, ya que no que hay que evaporar primero ningún disolvente.

60 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, un fotoiniciador en la tinta de inyección curable por

radiación incluye uno o más óxidos de acilfosfina. El uso de óxidos de acilfosfina tiene la ventaja de que se minimiza el fotoamarilleamiento cuando se realiza el curado por radiación UV. Esto es especialmente ventajoso en el caso de tintas de inyección blancas y cian, que si no tendrían un matiz ligeramente amarillento o verdoso, respectivamente.

5 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, las una o más tintas de inyección curables por radiación se aplican por chorro sobre un recubrimiento base que está presente sobre la superficie de cuero. El recubrimiento base no solo enmascara imperfecciones del cuero, tales como marcas de mordedura, sino que también proporciona una superficie plana y homogénea, lo cual mejora la calidad de imagen.

10 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, se aplica un recubrimiento superior protector sobre la imagen decorativa después haberse curado al menos parcialmente las una o más tintas de inyección curables por radiación aplicadas por chorro sobre la superficie de cuero. Si se utiliza en el artículo de cuero, el recubrimiento superior protege la imagen decorativa de rayaduras.

15 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, el recubrimiento base y/o el recubrimiento superior protector incluye(n) un polímero o copolímero basado en poliuretano.

20 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, se aplica una etapa de prensado en caliente y/o una etapa de estampado. Una etapa de prensado en caliente introduce a presión el sándwich de recubrimiento base-capa de tinta-recubrimiento superior en el cuero, lo cual mejora su robustez. Una etapa de estampado permite imitar, por ejemplo, el caro cuero de piel de serpiente para un bolso sin dejar de utilizar cuero de origen bovino.

25 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, la superficie de cuero es la superficie de un cuero en crust. El cuero en crust prevé un producto final de cuero de la mejor calidad, lo cual acrecienta la sensación de lujo.

No existen restricciones a la hora de combinar algunas de las anteriores realizaciones preferidas entre sí.

Cuero natural

30 La fabricación de artículos de cuero natural es bien conocida y, tal como se muestra en la Figura 1, normalmente puede dividirse en cinco fases. La fase preparatoria 1 a menudo tiene lugar en parte en un matadero y en parte en una curtiduría, mientras que las fases 2 a 4 tienen lugar en la curtiduría y la fase 5 tiene lugar en las instalaciones de un fabricante de artículos de cuero. En una primera fase –la fase preparatoria–, al animal se le quita la piel (desuello), que se pretrata para prepararla para la segunda fase de curtido. El pretratamiento puede entrañar procesos tales como el remojo, el encalado, la pelambre, la separación y el encurtido (mediante la regulación del pH para ayudar a que penetren los taninos). En la fase de curtido, las proteínas del cuero crudo o de la piel se convierten en un material estable e imputrescible. El cromo es el tanino que se utiliza más frecuentemente, según lo cual el producto curtido adquiere un color azul pálido, gracias a lo cual se denomina corrientemente “azul mojado” (wet blue). En la tercera fase de acondicionamiento (*crusting*), el cuero curtido se seca y se ablanda. El acondicionamiento incluye a menudo procesos tales como la eliminación de taninos adheridos a la superficie (*stripping*), el engrase (la adhesión de grasas, aceites y ceras a las fibras de cuero), el teñido, el blanqueo, el ablandado físico y el rectificado de flor (en inglés: *buffing*) (la abrasión de la superficie del cuero para reducir los defectos de grano). En la cuarta fase –la llamada fase de acabado–, el cuero se prepara para la venta a fabricantes de artículos de cuero. Las operaciones de acabado pueden incluir el lacado, el pulido y el estampado (repujado). En la quinta fase se fabrica un artículo de cuero según procesos que pueden incluir el corte, la perforación, el cosido, el enrollado, la decoración y el repujado del cuero.

50 El cuero natural tiene distintas calidades (véase la Figura 2), tales como cuero plena flor (24), cuero de grano superior (25) –que es básicamente cuero plena flor del que se ha lijado parte de la capa de grano y eliminado la capa de serraje subyacente– y serraje (26). Para obtenerse este último, la capa subyacente del pellejo se retira y se emplea para crear serraje. Dependiendo del espesor de la capa subyacente, pueden obtenerse muchos serrajes. El serraje tiene un aspecto basto, y normalmente se utiliza para fabricar ante.

55 Para evitar dañar el grano y la endeblez, el pellejo o piel se curte preferiblemente con cromo, pero también pueden utilizarse otros métodos de curtido, tales como el curtido vegetal. Tras el curtido, el cuero se seca y ablanda para formar el denominado cuero en crust. El acondicionado puede incluir procesos tales como la eliminación de taninos adheridos a la superficie, el engrase (la adhesión de grasas, aceites y ceras a las fibras de cuero), el teñido, el blanqueo, el ablandado físico y el rectificado de flor (en inglés: *buffing*) (la abrasión de la superficie del cuero para reducir los defectos de grano).

60 En la presente invención se obtiene un cuero decorado mediante el procedimiento de fabricación descrito anteriormente. El cuero natural decorado puede utilizarse para fabricar una gran variedad de artículos de cuero. Entre los artículos de cuero preferidos se encuentran el calzado, el mobiliario, la tapicería, los bolsos y los equipajes, los guantes, los cinturones, las carteras, la ropa, el cuero para automóviles (p. ej., para asientos de tren, avión, embarcación y coche), interiores, libros y artículos de papelería, decoración de interiores, envoltorios, artículos ecuestres y otros artículos semejantes.

65

Tintas de inyección curables por radiación

En la presente invención se utiliza una tinta de inyección curable por radiación para decorar cuero natural. La tinta de inyección curable por radiación incluye entre un 0% en peso y un 35,0% en peso de disolvente orgánico, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen un colorante y una composición polimerizable que contiene entre un 0,5% en peso y un 15,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales y al menos un 85,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales, estando el porcentaje en pesos basado en el peso total de la composición polimerizable, y en el que el valor Tg tinta, la temperatura de transición vítrea de las una o más tintas de inyección curables por radiación, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 25°C,

$$Tg\ tinta = \frac{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{273,15 + Tg\ PC(i)}} - 273,15$$

Fórmula (I),

en la que

i y n son números enteros, n es el número total of compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radiación, TgPC(i) es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius del compuesto polimerizable PC(i) y % en peso PC(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable PC(i), y en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección blanca curable por radiación.

Otro objeto de la presente invención es una tinta de inyección blanca curable por radiación y un conjunto de tintas de inyección que comprende la misma. En una realización preferida, la tinta de inyección blanca curable por radiación incluye entre un 0% en peso y un 35,0% en peso de disolvente orgánico, al menos un 17,5% en peso de un pigmento blanco, preferiblemente un pigmento de dióxido de titanio, y una composición polimerizable que contiene entre un 0,5% en peso y un 15,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales y al menos un 85,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales, y en la que el valor Tg tinta, la temperatura de transición vítrea de la tinta de inyección blanca curable por radiación, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 25°C,

$$Tg\ tinta = \frac{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{273,15 + Tg\ PC(i)}} - 273,15$$

Fórmula (I),

en la que i y n son números enteros, n es el número total of compuestos polimerizables en la tinta de inyección blanca curable por radiación, TgPC(i) es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius del compuesto polimerizable PC(i) y % en peso PC(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable PC(i), y en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección blanca curable por radiación.

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación incluye entre un 0% en peso y un 25,0% en peso, preferiblemente entre un 0% en peso y un 15,0% en peso, más preferiblemente entre un 0% en peso y un 10,0% en peso de disolvente orgánico con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. En la realización lo más preferida, no se añade intencionadamente agua o un disolvente orgánico. La fiabilidad de la impresión por inyección de tinta se mejora cuando se utiliza un disolvente orgánico en los rangos anteriores ya que la evaporación provoca cambios de la viscosidad de la tinta y permite minimizar así la obstrucción de las boquillas.

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, la composición polimerizable contiene al menos un 88,0% en peso, preferiblemente al menos un 90,0% en peso, más preferiblemente al menos un 94,0% en peso y lo más preferiblemente al menos un 98,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales. Se observa una mayor flexibilidad cuando se utiliza los uno o más compuestos polimerizables monofuncionales en los rangos anteriores.

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, la composición polimerizable contiene preferiblemente entre un 0,5% en peso y un 13,0% en peso, más preferiblemente entre un 1,0% en peso y un 9,0% en peso y lo más preferiblemente entre un 3,0% en peso y un 6,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales. El uso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales en los rangos anteriores mejora la velocidad de curado y la resistencia de la capa de tinta sin que tenga un efecto muy negativo sobre en la flexibilidad.

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, la composición polimerizable contiene entre un 0,5% en peso y un 10,0% en peso, más preferiblemente entre un 1,0% en peso y un 8,0% en peso y lo más preferiblemente entre un 2,0% en peso y un 5,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales que se seleccionan del grupo que consta de diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona y diacrilato de hexanodiol etoxilado. La inclusión de uno o más de estos compuestos polimerizables polifuncionales proporciona excelentes resultados en cuanto a la flexibilidad, la velocidad de curado y la resistencia de la capa de tinta.

En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, la composición polimerizable contiene entre un 0,0% en peso y un 5,0% en peso, más preferiblemente entre un 0,0% en peso y un 2,0% en peso y lo más preferiblemente un 0,0% en peso de compuestos polimerizables polifuncionales que tienen más de dos grupos polimerizables.

5 En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, al menos un 98% en peso, preferiblemente un 99% en peso y lo más preferiblemente un 100% en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales se seleccionan del grupo que consta de monómeros, oligómeros, fotoiniciadores polimerizables, coiniadores polimerizables, tensioactivos polimerizables y inhibidores polimerizables.

10 En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, al menos un 50% en peso, preferiblemente un 60% en peso, más preferiblemente un 70% en peso y lo más preferiblemente un 80% en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales incluyen un acrilato como grupo polimerizable. El uso de compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales que incluyen un grupo acrilato en los rangos anteriores es ventajoso para la velocidad de curado.

15 En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, menos del 50% en peso, preferiblemente menos del 40% en peso, más preferiblemente menos del 25% en peso y lo más preferiblemente ninguno de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales incluye un metacrilato como grupo polimerizable. El uso de compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales que incluyen un grupo metacrilato en los rangos anteriores es ventajoso para la velocidad de curado.

20 En una realización preferida de la tinta de inyección curable por radiación, la tinta de inyección curable por radiación es una tinta de inyección curable por radicales libres, más preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación UV por radicales libres. Se descubrió que las tintas de inyección catiónicamente curables planteaban problemas de fiabilidad de eyección por chorro en sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial de eyección debido a la luz ultravioleta dispersada. La luz ultravioleta dispersada que incide sobre las placa de boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta hace que se estropeen las boquillas, ya que la tinta curada en la boquilla acaba por obstruirla. A diferencia de una tinta curable por radicales libres, en la que las especies de radical tienen una vida mucho más corta, la tinta catiónicamente curable sigue curándose una vez que la luz ultravioleta ha generado una especie ácida en la boquilla.

25 Para la impresión de imágenes multicolor, la tinta de inyección curable por radiación es parte de un conjunto de tintas de inyección curables por radiación. Un conjunto de tintas de inyección curables por radiación preferido para la impresión de colores diferentes contiene al menos dos o tres, pero, lo más preferiblemente, al menos cuatro tintas de inyección curables por radiación según la invención. Preferiblemente, un conjunto de tintas de inyección es un conjunto de tintas de inyección CMYK o CRYK curables por radiación que, preferiblemente, incluye una tinta de inyección blanca curable por radiación. Este conjunto de tintas de inyección puede también ampliarse con tintas adicionales como tinta violeta, verde, roja, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores (*gamut*) de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas de inyección curables por radiación puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y tintas de inyección de baja densidad. La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granularidad.

35 En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación contiene un pigmento de color orgánico en una cantidad que se encuentra entre un 0,1% en peso y un 13,0% en peso, preferiblemente entre un 1,0% en peso y un 10,0% en peso, más preferiblemente entre un 2,0% en peso y un 8,0% en peso, lo más preferiblemente entre un 2,5% en peso y un 7,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. En los rangos anteriores se maximiza el gamut de colores.

40 Para las tintas de inyección de color de baja densidad, el pigmento de color orgánico está preferiblemente presente en una cantidad que se encuentra entre un 0,1% en peso y un 1,0% en peso, preferiblemente entre un 0,2% en peso y un 0,9% en peso, más preferiblemente entre un 0,3% en peso y un 0,5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

45 Para obtener una buena capacidad de eyección, la viscosidad de la tinta de inyección curable por radiación a la temperatura de eyección es preferiblemente inferior a 50,0 mPa.s, más preferiblemente inferior a 30,0 mPa.s, y se encuentra, lo más preferiblemente, entre 5,0 y 16,0 mPa.s o incluso entre 8,0 y 15,0 mPa.s a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹ y a una temperatura de eyección de entre 30 y 70°C, preferiblemente a una temperatura de 45°C.

50 Preferiblemente, la tensión superficial de la tinta de inyección curable por radiación se encuentra en el rango de 20 mN/m a 30 mN/m a 25°C, más preferiblemente en el rango de alrededor de 22 mN/m a alrededor de 25 mN/m a 25°C. En estos rangos se obtiene una buena difusión de la tinta sobre una amplia gama de sustratos.

55 La tinta de inyección curable por radiación puede además también contener al menos un inhibidor o estabilizador para mejorar la estabilidad térmica de la tinta.

La tinta de inyección curable por radiación UV puede además también contener al menos un tensioactivo para para obtener buenas características de difusión sobre un sustrato.

- 5 No existen restricciones a la hora de combinar algunas de las anteriores realizaciones preferidas entre sí.

Colorantes

10 La tinta de inyección curable por radiación contiene un colorante. El colorante puede ser tintes, pigmentos o una combinación de los mismos. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos. El colorante es preferiblemente un pigmento o un tinte polimérico, lo más preferiblemente un pigmento.

15 Preferiblemente, las tintas de inyección curables por radiación contienen pigmentos de color orgánicos ya que permiten obtener un muy elevado gamut de colores sobre cuero natural. El negro de carbón y el dióxido de titanio son pigmentos inorgánicos que pueden utilizarse ventajosamente en la presente invención para componer tintas de inyección pigmentadas de color negro y blanco, respectivamente.

Pigmentos blancos

20 En una realización preferida del procedimiento de fabricación, una de las una o más tintas de inyección curables por radiación incluye un pigmento blanco como colorante, más preferiblemente el pigmento blanco está presente en la tinta de inyección curable por radiación en una cantidad de al menos un 17,5% en peso, preferiblemente en una cantidad que se encuentra entre un 18,5% en peso y un 35,0% en peso, más preferiblemente entre un 19,5% en peso y un 33,0% en peso y lo más preferiblemente entre un 20,5% en peso y un 25,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación. En los rangos anteriores se obtiene una buena opacidad con capas de tinta blanca delgadas sin que aumente demasiado la viscosidad de manera que se ve afectada la prestación de eyección. Por este motivo, se prefiere en particular un pigmento de dióxido de titanio, tal como el rutilo, como pigmento blanco.

30 En una realización preferida, la cantidad de la composición polimerizable se encuentra entre un 50,0% en peso y un 70,0% en peso, preferiblemente entre un 60,0% en peso y un 68,0% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección blanca curable por radiación.

35 En el caso de una tinta de inyección blanca curable por radiación, se utiliza preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60, preferiblemente superior a 2,00, más preferiblemente superior a 2,50 y lo más preferiblemente superior a 2,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Con el anterior índice de refracción puede minimizarse el espesor en seco de la capa de tinta blanca, lo cual resulta beneficioso para la flexibilidad.

40 Preferiblemente se usa dióxido de titanio para el pigmento con un índice de refracción mayor de 1,60. El óxido de titanio se da en las formas cristalinas del tipo anatasa, del tipo rutilo y del tipo brookita. El tipo anatasa tiene una densidad relativamente baja y se muele fácilmente en partículas finas, mientras que el tipo rutilo tiene un índice de refracción relativamente alto y muestra una capacidad de recubrimiento alta. Cualquiera de estos se puede usar en esta invención. Se prefiere hacer el uso más posible de las características y hacer selecciones de acuerdo con el uso de las mismas. El uso del tipo anatasa que tiene una densidad baja y un tamaño de partícula pequeño pueden conseguir una estabilidad de dispersión, estabilidad de almacenamiento de la tinta y eyección superiores. Pueden usarse al menos dos formas cristalinas diferentes en combinación. El uso combinado del tipo anatasa y el tipo rutilo, que presenta un alto poder de coloración, puede reducir la cantidad total de óxido de titanio, conduciendo a una estabilidad durante el almacenamiento y un rendimiento de eyección de la tinta mejorados.

50 Para el tratamiento superficial del óxido de titanio, se aplica un tratamiento acuoso o un tratamiento en fase gas, y normalmente se emplea un agente de tratamiento de alúmina-sílice. Pueden emplearse óxido de titanio sin tratar, o tratado con alúmina o tratado con alúmina y sílice. Puede emplearse un tratamiento superficial orgánico solo o además de los anteriores tratamientos superficiales.

55 El diámetro medio en número de partícula del óxido de titanio u otros pigmentos blancos es preferiblemente de entre 180 y 400 nm, más preferiblemente de entre 200 y 330 nm y lo más preferiblemente de entre 220 y 300 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 180 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 400 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

Pigmentos de color

5 Los pigmentos de color pueden ser de color negro, cian, magenta, amarillo, rojo, naranja, violeta, azul, verde, marrón, mezclas de los mismos y similares. Este pigmento de color puede escogerse entre los descritos por **HERBST, Willy, et al.**, Industrial Organic Pigments, Production, Properties, Applications, 3ª edición, Wiley - VCH, 2004, ISBN 3527305769.

10 Los pigmentos de color pueden ser inorgánicos u orgánicos, pero, para obtener un color distinto del negro, son preferiblemente pigmentos de color orgánicos. Éstos prevén una mayor gama de color que los pigmentos inorgánicos.

15 Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Yellow 1, 3, 10, 12, 13, 14, 17, 55, 65, 73, 74, 75, 83, 93, 97, 109, 111, 120, 128, 138, 139, 150, 151, 154, 155, 175, 180, 181, 185, 194 y 213. Para obtener una buena gama de color y fotoestabilidad, preferiblemente se seleccionan pigmentos para una tinta de inyección amarilla del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 120, 139, 150, 151, 155, 180, 213 y cristales de los mismos mezclados. Estos prevén una buena reproducción del color y fotoestabilidad.

20 Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Red 17, 22, 23, 41, 48:1, 48:2, 49:1, 49:2, 52:1, 57:1, 88, 112, 122, 144, 146, 149, 170, 175, 176, 184, 185, 188, 202, 206, 207, 210, 216, 221, 248, 251, 254, 255, 264, 266, 270 y 272.

Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Violet 19, 23, 32 y 37.

25 Para obtener una buena gama de color y fotoestabilidad, lo más preferiblemente se seleccionan pigmentos para una tinta de inyección roja o magenta del grupo que consta de C.I. Pigment Violet 19, C.I. Pigment Red 122, 176, 202 y 254, así como de cristales mezclados que contengan alguno de los anteriores. Estos prevén una buena reproducción del color y fotoestabilidad.

30 Los pigmentos particularmente preferidos son C.I. Pigment Blue 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 56, 61 y pigmentos de ftalocianina de aluminio (puenteada). Para obtener una buena gama de color y fotoestabilidad, se selecciona preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3 o 15:4. Éste prevé una buena fotoestabilidad.

Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Orange 5, 13, 16, 34, 40, 43, 59, 66, 67, 69, 71 y 73.

35 Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Green 7 y 36.

Los pigmentos preferidos particulares son C.I. Pigment Brown 6 y 7.

40 Entre los pigmentos adecuados se incluyen cristales mixtos de los pigmentos particulares preferidos mencionados anteriormente. 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 BASF AG.

50 El negro de carbón se prefiere como pigmento negro. Entre los pigmentos negros adecuados se incluyen negros de carbón tales como Pigment Black 7 (por ejemplo Carbon Black MA8® de MITSUBISHI CHEMICAL), Regal® 400R, Mogul® L, 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, Printex® 150T de DEGUSSA. En una realización preferida, el pigmento de negro de carbón usado es un pigmento que comprende menos de 0,15% de fracción extraíble por tolueno utilizando el método como descrito en la sección III, párrafo 5, de la Resolución AP(89) 1 de 13 de septiembre 1989, publicada por el Consejo de Europa.

60 También es posible preparar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, en una realización preferida, se utiliza una tinta de inyección negra neutra. Tal tinta de inyección negra se obtiene preferiblemente mezclando un pigmento negro y un pigmento de color que tiene un máximo de absorción entre 500 y 700 nm, como un pigmento de cian y/o magenta, en la tinta. Cuando se utiliza una tinta de inyección negra neutra, no es necesario utilizar tintas cian o magenta para corregir la oscuridad, obteniendo así una capa de tinta más delgada que tiene una mejor flexibilidad.

65 Otro objeto de la presente invención es un conjunto de tintas de inyección que incluye al menos una tinta de inyección curable por radiación que contiene un pigmento de β-ftalocianina de cobre, una tinta de inyección curable por radiación que contiene un pigmento de quinacridona o un pigmento de dicetopirrolpirrol o un cristal mixto de los mismos, una

tinta de inyección curable por radiación que contiene un pigmento de negro de carbón y una tinta de inyección curable por radiación que contiene un pigmento amarillo que se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 139, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment 180, C.I. Pigment Yellow 185 y C.I. Pigment Yellow 213 o un cristal mixto de los mismos. En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección incluye además la tinta de inyección blanca curable por radiación descrita anteriormente.

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

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 μm y 1 μm , más preferiblemente entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,150 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, mientras que un tamaño de partícula medio superior a 0,200 μm reduce la gama de color.

El tamaño de partícula medio en número de las partículas de pigmento se determina mejor con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye, por ejemplo, con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

Dispersantes

Los pigmentos suelen estabilizarse en el medio de dispersión de compuestos polimerizables usando agentes de dispersión, tales como dispersantes o tensioactivos poliméricos. Sin embargo, la superficie de los pigmentos puede modificarse para obtener los denominados pigmentos "autodispersables" o de "auto-dispersión", es decir, pigmentos que son dispersables en el medio de dispersión sin dispersantes.

En la realización preferida, el pigmento se estabiliza mediante un dispersante polimérico.

El pigmento se usa preferiblemente en una dispersión de pigmento concentrada usada para preparar tintas de inyección en una cantidad de un 10% en peso a un 40% en peso, más preferiblemente del 15 al 30% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. A continuación se diluye la dispersión de pigmento concentrada para obtener una tinta de inyección curable por radiación.

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

- 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.

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número M_n de entre 500 y 30.000, más preferiblemente de entre 1.500 y 10.000. Los dispersantes de peso molecular más grande tienden a incrementar demasiado la viscosidad de la tinta sin proporcionar una buena estabilidad de dispersión.

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

El dispersante polimérico tiene, preferiblemente, una dispersidad polimérica DP inferior a 2, más preferiblemente inferior a 1,75 y lo más preferiblemente inferior a 1,5.

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

- dispersantes DISPERBYK™, disponibles a través de BYK CHEMIE GMBH,
- dispersantes SOLSPERSE™, disponibles a través de LUBRIZOL,
- dispersantes TEGO™ DISPERS™ de EVONIK,
- dispersantes EDAPLAN™ de MÜNZING CHEMIE,
- 5 • dispersantes ETHACRYL™ de LYONDELL,
- dispersantes GANEX™™ de ISP,
- dispersantes DISPEX™ y EFKA™ de BASF,
- dispersantes DISPONER™ de DEUCHEM.

10 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solsperse™, de LUBRIZOL, los dispersantes Efka™, de BASF, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son Solsperse™ 32000, 35000 y 39000, de LUBRIZOL.

15 El dispersante polimérico se usa preferiblemente en una cantidad del 2 al 300% en peso, más preferiblemente del 10% en peso al 100% en peso, lo más preferiblemente del 50% en peso al 90% en peso con respecto al peso del pigmento. Una cantidad de entre un 2 y un 90% en peso prevé una buena estabilidad de dispersión en combinación con un efecto mínimo sobre la viscosidad de tinta.

Sinergistas de dispersión

20 Un sinergista de dispersión suele componerse de una parte aniónica y una parte catiónica. La parte aniónica del sinergista de dispersión muestra una cierta similitud molecular con el pigmento de color y la parte catiónica del sinergista de dispersión se compone de uno o más protones y/o cationes que compensan la carga de la parte aniónica del sinergista de dispersión.

25 Es preferible añadir el sinergista de dispersión en una cantidad inferior a la del/de los dispersante(s) polimérico(s). La proporción de dispersante polimérico/sinergista de dispersión depende del pigmento y debería determinarse experimentalmente. Normalmente, la proporción de porcentaje en peso de dispersante polimérico/porcentaje en peso de sinergista de dispersión se establece entre 2:1 y 100:1, preferiblemente entre 2:1 y 20:1.

30 Algunos sinergistas de dispersión adecuados disponibles en el mercado incluyen Solsperse™ 5000 y Solsperse™ 22000, de LUBRIZOL.

35 Los pigmentos particularmente preferidos para la tinta magenta usada son un pigmento de dicetopirrolpirrol o un pigmento de quinacridona. Entre los sinergistas de dispersión adecuados se incluyen aquellos divulgados en los documentos **EP 1790698 A** (AGFA GRAPHICS), **EP 1790696 A** (AGFA GRAPHICS), **WO 2007/060255** (AGFA GRAPHICS) y **EP 1790695 A** (AGFA GRAPHICS).

40 En la dispersión del pigmento Pigment Blue C.I. 15:3, se prefiere la utilización de un sinergista de dispersión de Cu-ftalocianina sulfonada, como por ejemplo Solsperse™ 5000 de LUBRIZOL. Entre los sinergistas de dispersión adecuados para tintas de inyección amarillas se incluyen aquellos divulgados en el documento **EP 1790697 A** (AGFA GRAPHICS).

Compuestos polimerizables

45 Los compuestos polimerizables se polimerizan en un polímero. Este polímero puede estar en un estado "gomoso" o en un estado "vítreo". La transición vítrea es la transición gradual y reversible en materiales amorfos (o en regiones amorfas dentro de materiales semicristalinos) desde un estado duro y relativamente quebradizo en un estado viscoso o gomoso a medida que aumenta la temperatura. La temperatura de transición vítrea Tg de un material caracteriza el rango de temperaturas en el que se produce esta transición vítrea. Siempre es más baja que la temperatura de fusión del estado cristalino del material, si existe. El valor Tg para un polímero es importante ya que afecta sus propiedades mecánicas.

55 Las tintas de inyección curables por radiación suelen contener una mezcla de compuestos polimerizables ya que sus propiedades químicas incluyen en muchas propiedades físicas deseables, tal como la adhesión, la velocidad de curado y similares.

60 En la presente invención, la composición polimerizable se ha formulado para contener una elevada cantidad de compuestos polimerizables monofuncionales. Cuando se tienen en cuenta la cantidad y el valor Tg de los compuestos polimerizables individuales, fue posible diseñar tintas de inyección que proporcionan la flexibilidad deseada y que permiten, al mismo tiempo, mantener otras propiedades, como la fiabilidad de eyección y la calidad de imagen.

65 La ecuación de Fox se puede utilizar para estimar la temperatura de transición vítrea de mezclas de polímeros y copolímeros estadísticos. La ecuación de Fox dice que la recíproca de la temperatura de transición vítrea (Tg) calculada de una mezcla de compuestos polimerizables es igual a la suma total para cada componente de la fracción

en peso de cada compuesto polimerizable (%en peso PC(i)) dividida por su temperatura de transición vítrea (TgPC(i)) expresada en Kelvin.

$$\frac{1}{Tg} = \sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{TgPC(i)}$$

5 Fórmula (a)

Cuando se calcula la transición vítrea de una tinta, en el cálculo solo se tienen en cuenta los compuestos polimerizables que no se separan en fases durante la polimerización. En esto caso, la ecuación de Fox se modifica como sigue:

$$\frac{W_{tot}}{Tg} = \sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{TgPC(i)}$$

10 Fórmula (b)

en la que Wtot es la fracción en peso total de los n compuestos polimerizables y que no se separan en fases durante la polimerización. Un ejemplo de un material del cual se sabe que se separa en fases durante la polimerización de acrilatos es un macrómero de polimetilmetacrilato acrilado, como Elvacite™ 1010.

15 Las temperaturas de transición vítrea relevantes (TgPC(i)) utilizadas en la ecuación anterior son las del homopolímero del compuesto polimerizable. Para una temperatura de transición vítrea de un compuesto polimerizable no listado en la Tabla 1 más adelante, es posible guiarse por la temperatura de transición vítrea mencionada en la ficha de datos de seguridad del fabricante para este compuesto polimerizable. Sin embargo, en caso de duda acerca de la Tg de un compuesto polimerizable en particular, el método elegido para determinar la Tg es el método DSC descrito en la norma ISO 11357-2:1999.

25 En la Fórmula (b), la fracción en peso total de los n compuestos polimerizables corresponde a la Fórmula (c):

$$W_{tot} = \sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)$$

Fórmula (c).

30 Incluyendo Fórmula (c) en la Fórmula (b) y utilizando grados Celsius para la temperatura de transición vítreas en vez de grados Kelvin, es posible reorganizar la Fórmula (b) para obtener la temperatura de transición vítrea de una tinta curable por radiación (Tg tinta), como se muestra en la Fórmula (l). Para obtener una buena flexibilidad, la Tg tinta calculada tiene que ser de menos de 25°C, preferiblemente incluso de menos de 20°C y lo más preferiblemente de menos de 18°C.

35 Puede usarse cualquier compuesto polimerizable comúnmente conocido en la técnica. El compuesto polimerizable puede ser cualquier monómero y/u oligómero que se encuentra en "Polymer Handbook Vol. 1 + 2, 4ª edición, editado por J. BRANDRUP et al., Wiley-Interscience, 1999.

40 Por motivos de fiabilidad de impresión, como compuesto polimerizable se utiliza preferiblemente un monómero u oligómero que es capaz de polimerizarse por radicales libres. Se puede utilizar una combinación de monómeros y oligómeros. Los monómeros y oligómeros pueden poseer diferentes grados de funcionalidad y puede emplearse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros y oligómeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de las tintas de inyección curables por radiación UV puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y oligómeros.

45 En la siguiente Tabla 1 se lista la temperatura de transición vítrea para compuestos polimerizables adecuados en la presente invención.

Tabla 1

50

Compuesto polimerizable	Tg (°C)
Acrlato de éter butílico de dietilenglicol	-74
Acrlato de 2-etilhexilo	-70
Acrlato de etoxidietilenglicol	-70
Acrlato de éter 2-etilhexílico de di(etilenglicol)	-68
Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (550)	-65

ES 2 959 934 T3

Compuesto polimerizable	Tg (°C)
Metacrilato de laurilo	-65
Acrilato de octildecilo	-65
Acrilato de n-octilo	-65
Éter glicídilico de acrilato de 4-hidroxibutilo	-64
Fosfato ácido de metacrilato de 2-hidroxietilo	-63
Monometacrilato de metoxipolietilenglicol (350)	-62
Acrilato de isodecilo	-60
Acrilato de isononilo	-58
Monoacrilato de metoxipolietilenglicol (350)	-57
Acrilato de tridecilo	-55
Acrilato de 2(2-etoxietoxi)etilo	-54
Acrilato de isooctilo	-54
Acrilato de butilo	-54
Monoacrilato de metoxipolietilenglicol (550)	-50
Acrilato de 2-metoxietilo	-50
Acrilato de laurilo etoxilado (4)	-45
Acrilato de isoamilo	-45
Acrilato de metoxitrietilenglicol	-45
Metacrilato de hidroxietilo etoxilado (2)	-42
Diacrilato de bisfenol A etoxilado (30)	-42
Diacrilato de polietilenglicol (600)	-42
Acrilato de nonilfenol etoxilado (8)	-41
Metacrilato de isodecilo	-41
Triacrilato de trimetilopropano etoxilado (20)	-40
Acrilato de 4-hidroxibutilo	-40
Metacrilato de tridecilo	-40
Dimetacrilato de polietilenglicol (600)	-39
Acrilato de 1H,1H,5H-octafluoropentilo	-35
Triacrilato de trimetilopropano etoxilado (15)	-32
Metacrilato de 2-etoxietilo	-31
Acrilato de laurilo	-30
Diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona (6M)	-29
Acrilato de nonilfenol etoxilado (4)	-27
Diacrilato de polietilenglicol (400)	-25
Acrilato de fenoxipolietilenglicol	-25
Acrilato de etilo	-24
Dimetacrilato de polietilenglicol (400)	-21
Triacrilato de trimetilopropano etoxilado (9)	-19
Acrilato de isoestearilo	-18

ES 2 959 934 T3

Compuesto polimerizable	Tg (°C)
Acrilato de tetrahidrofurfurilo	-15
Triacrilato de trimetilopropano propoxilado (3)	-15
Acrilato de hidroxietilo	-15
Triacrilato de glicerilo propoxilado (5,5)	-11
Metacrilato de 2-etilhexilo	-10
Dimetacrilato de tetraetilenglicol	-8
Triacrilato de trimetilopropano etoxilado (6)	-8
Dimetacrilato de trietilenglicol	-8
Acrilato de (2-etil-2-metil-1,3-dioxolan-4-il)-metilo	-7
Acrilato de 2-hidroxipropilo	-7
Acrilato de 2-propilheptilo	-7
Diacrilato de hexanodiol etoxilado (3)	-6
Acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo	-5
Ácido prop-2-enoico de éster 2-(((butilamino)carbonil)oxi)etílico	-3
Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (10)	-1
Diacrilato de bisfenol A etoxilado (10)	2
Metacrilato de 3-etil-3-oxetanilo	2
Acrilato de 2-fenoxietilo	5
Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (2)	6
Acrilato de bencilo	6
Acrilato de 2-etilhexildiglicol	7
Acrilato de estearilo	9
Acrilato de 2-hidroxibutilo	9
Acrilato de metilo	10
Acrilato formal de trimetilopropano cíclico	10
Acrilato de dicitropentenilo	10
Acrilato de dicitropenteniloxietilo	10
Acrilato de fenol etoxilado (4)	10
Diacrilato de polietilenglicol (200)	13
Diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona (2M)	13
Acrilato de ciclohexilo	15
Acrilato de 2-hidroxí-3-fenoxipropilo	17
Triacrilato de glicerilo propoxilado (3)	18
Metacrilato de dimetilaminoetilo	18
Monoacrilato de 1,4-ciclohexanodimetanol	18
Triacrilato de trimetilopropano etoxilado (3)	20
Metacrilato de dietilaminoetilo	20
Metacrilato de n-butilo	20
Triacrilato de trimetilopropano propoxilado (6)	21

ES 2 959 934 T3

Compuesto polimerizable	Tg (°C)
Acrilato de ciclohexanospiro-2-(1,3-dioxolan-4-il)-metilo	22
Diacrilato de tetraetilenglicol	23
Metacrilato de 2-hidroxiopropilo	26
Trimetacrilato de trimetilolpropano	27
Acrilato de isoforilo	27
Dimetacrilato de 1,6 hexanodiol	30
Diacrilato de neopentilglicol propoxilado	32
Acrilato de estearilo	35
Acrilato de (octahidro-4,7-metano-1H-indenil)-metilo	35
1H,1H,5H-octafluoropentylmetacrilato	36
Metacrilato de estearilo	38
Metacrilato de tetrahidrofurfurilo	40
Metacrilato de glicidilo	41
Metacrilato de 3,3,5-trimetilciclohexanol	42
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	43
Diacrilato de 1,4-butanodiol	45
Metacrilato de dicitlopenteniloxietilo	45
Acrilato de 4-terc.butilciclohexilo	47
Diacrilato de neopentilglicol etoxilado (2)	48
Metacrilato de isobutilo	48
Diacrilato de 3-metil-1,5-pentanodiol	50
Metacrilato de alilo	52
Metacrilato de 2-fenoxietilo	54
Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (6)	54
Metacrilato de bencilo	54
Dimetacrilato de 1,4-butanodiol	55
Acrilato de t-butilo	55
Metacrilato de 2-hidroxietilo	55
Acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo	59
Diacrilato de bisfenol A etoxilado (4)	60
Triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo)	61
Diacrilato de tripropilenglicol	62
Triacrilato de trimetilolpropano	64
Metacrilato de etilo	65
Dimetacrilato de dietilenglicol	66
Acrilato de dicitlopentadienilo	66
Diacrilato de bisfenol A etoxilado (3)	67
Tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado (4)	70
Diacetonacrilamida	77

Compuesto polimerizable	Tg (°C)
Diacrilato de dioxanoglicol	78
Metacrilato de nonilfenol etoxilado (4)	79
Metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo	81
Metacrilato de ciclohexilo	83
Pentaacrilato de dipentaeritritol	90
Diacrilato de 1,10-decanodiol	91
Acrilato de isobornilo	94
Tetraacrilato de ditrimetilopropano	98
Diacrilato de dietilenglicol	100
Diacrilato de 1,3-butilenglicol	101
Tetraacrilato de pentaeritritol	103
Triacrilato de pentaeritritol	103
Diacrilato de dipropilenglicol	104
Metacrilato de metilo	105
Diacrilato de neopentilglicol	107
Metacrilato de t.-butilo	107
Dimetacrilato de bisfenol A etoxilado(4)	108
Metacrilato de isobornilo	110
Acrilato de dihidrociclopentadienilo	110
Acrilato de dicitlopentanilo	110
Acriloilmorfolina	145
N-vinilcaprolactama	147
Metacrilato de dicitlopentanilo	175
Diacrilato de triciclododecanodimetanol	187
Triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxi-etilo)	272

Fotoiniciadores y coiniadores

5 La tinta de inyección curable por radiación es preferiblemente una tinta de inyección curable por radiación UV. Las tintas de inyección curables por radiación UV contienen uno o más fotoiniciadores, preferiblemente uno o más fotoiniciadores de radicales libres. Un fotoiniciador de radicales libres es un compuesto químico que inicia la polimerización de monómeros y oligómeros cuando se expone a radiación actínica mediante la formación de un radical libre.

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

15 Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, el líquido de inyección incoloro curable por radiación UV puede contener, además, coiniadores. Ejemplos adecuados de estos coiniadores pueden categorizarse en tres grupos:

20 (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,
 (2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxi-etil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y

(3) aminas (met)acriladas tales como dialquilamino alquil(met)acrilatos (por ejemplo dietilaminoetilacrilato) o N-morfolinoalquil-(met)acrilatos (por ejemplo N-morfolinoetil-acrilato).
Se prefieren aminobenzoatos como iniciadores.

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

10 En una realización preferida, el fotoiniciador en la tinta de inyección curable por radiación incluye uno o más óxidos de acilfosfina. Entre los fotoiniciadores de óxido de acilfosfina preferidos se incluyen el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, disponible bajo el nombre comercial Darocur™ TPO (producido por BASF), y el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, disponible bajo el nombre comercial Irgacure™ 819 (producido por BASF).

15 En una realización preferida, la tinta de inyección blanca curable por radiación UV no incluye un fotoiniciador del tipo tioxantona. Por lo general, las tintas de inyección blancas curables por radiación UV que incluyen fotoiniciadores del tipo tioxantona presentan un fotoamarilleamiento indeseado.

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

25 Entre los fotoiniciadores adecuados disponibles en el mercado se incluyen Irgacure™ 184, Irgacure™ 500, Irgacure™ 907, Irgacure™ 369, Irgacure™ 1700, Irgacure™ 651, Irgacure™ 819, Irgacure™ 1000, Irgacure™ 1300, Irgacure™ 1870, Darocur™ 1173, Darocur™ 2959, Darocur™ 4265 y Darocur™ ITX y Lucerin™ TPO, todos disponibles en BASF, Esacure™ KT046, Esacure™ KIP150, Esacure™ KT37 y Esacure™ EDB, disponibles en LAMBERTI, H-Nu™ 470 y H-Nu™ 470X, disponibles en SPECTRA GROUP Ltd.

30 El fotoiniciador puede ser un fotoiniciador polimerizable que incluye uno o más grupos polimerizables, preferiblemente grupos acrilato.

35 El coiniador puede ser un coiniador polimerizable que incluye uno o más grupos polimerizables, preferiblemente grupos acrilato.

Una cantidad preferida de fotoiniciador se encuentra entre el 0% en peso y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 20% en peso y lo más preferiblemente entre el 1,0% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

40 La cantidad del coiniador en la tinta de inyección curable por radiación UV se encuentra preferiblemente entre el 0,1% en peso y el 30% en peso, más preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 25% en peso y lo más preferiblemente entre el 1% en peso y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación UV.

45 Inhibidores de polimerización

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

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

55 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización reducirá la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total de la total tinta de inyección curable por radiación.

60 En una realización preferida, el inhibidor de polimerización es un inhibidor polimerizable que contiene preferiblemente uno o más grupos acrilato a fin de conseguir una buena reactividad.

65 Tensioactivos

La tinta de inyección curable por radiación puede contener al menos un tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico,

catiónico, no iónico o zwitteriónico y se añade preferiblemente en una cantidad total inferior al 3% en peso, más preferiblemente inferior al 2% en peso y lo más preferiblemente no más del 1% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

5 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, hidroxí funcionales modificados con poliéter, modificados con amina, modificados con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

10 Entre los tensioactivos de silicona preferidos se incluyen BYK™ 333 y BYK™ UV3510 de BYK Chemie y Tegoglide™ 410 de EVONIK.

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

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

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

25 Entre los tensioactivos de silicona (met)acrilada comercialmente disponibles preferidos se incluyen Ebecryl™ 350, un diacrilato de silicona de Cytec, el polidimetilsiloxano acrilado modificado con poliéter BYK™ UV3500 y BYK™ UV3530, el polidimetilsiloxano acrilado modificado con poliéster BYK™ UV3570, todos producidos por BYK Chemie, Tego™ Rad 2100, Tego™ Rad 2200N, Tego™ Rad 2250N, Tego™ Rad 2300, Tego™ Rad 2500, Tego™ Rad 2600 y Tego™ Rad 2700, Tego™ RC711 de EVONIK, Silaplane™ FM7711, Silaplane™ FM7721, Silaplane™ FM7731, Silaplane™ FM0711, Silaplane™ FM0721, Silaplane™ FM0725, Silaplane™ TM0701 y Silaplane™ TM0701T, todos producidos por CHISSO Corporation, y DMS-R05, DMS-R11, DMS-R18, DMS-R22, DMS-R31, DMS-U21, DBE-U22, SIB1400, RMS-044, RMS-033, RMS-083, UMS-182, UMS-992, UCS-052, RTT-1011 y UTT-1012, todos producidos por Gelest, Inc..

Procedimiento de fabricación de tintas de inyección

35 Las dispersiones de pigmentos pueden prepararse precipitando o moliendo el pigmento en el medio de dispersión en presencia del dispersante.

40 Preferiblemente, un procedimiento para la fabricación de una tinta de inyección curable por radiación incluye las etapas de: a) moler un pigmento de color en presencia de un dispersante polimérico y un compuesto polimerizable, obteniendo así una dispersión de pigmento concentrada, y b) diluir la dispersión de pigmento concentrada mediante compuestos polimerizables para que se obtenga una composición polimerizable, tal y como se ha descrito anteriormente para el procedimiento de fabricación de cuero decorado y para las tintas de inyección curables por radiación.

45 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.

50 Pueden emplearse muchos tipos de materiales diferentes como medio de molienda, como por ejemplo vidrios, cerámicas, metales y plásticos. En una realización preferida, el medio de molienda puede contener partículas, preferiblemente con forma sustancialmente esférica, como por ejemplo bolas pequeñas consistentes esencialmente en una resina polimérica o perlas de zirconio estabilizado con itrio.

55 En el proceso de mezclado, molienda y dispersión, cada proceso se realiza preferiblemente con refrigeración para evitar la acumulación de calor, y en la medida de lo posible bajo condiciones de iluminación en las que la radiación actínica quede sustancialmente excluida.

60 La dispersión de pigmento puede contener más de un pigmento. Tal dispersión de pigmento puede prepararse utilizando dispersiones diferentes para cada pigmento o, como alternativa, pueden mezclarse y comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.

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

65 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, un dispersante polimérico y un vehículo líquido.

5 El tiempo de molienda puede variar en gran medida y depende de la selección del pigmento, de los medios mecánicos seleccionados y de las condiciones de residencia seleccionadas, 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.

10 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.

15 En general, es deseable preparar las tintas de inyección 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. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

20 Recubrimientos base

El recubrimiento base se aplica sobre el cuero en crust para proporcionar un nivel de calidad de imagen que corresponda al aspecto lujoso del cuero ya que, sin el recubrimiento base, la baja viscosidad de tintas de inyección les permitiría penetrar rápidamente en el cuero, dando lugar a una mala calidad de imagen.

Preferiblemente, el recubrimiento base tiene un color similar al de la dermis y el grano. Para la dermis o el grano y el recubrimiento base se puede escoger cualquier color deseado, tal como rojo, verde, marrón, negro, azul, etc. Normalmente, la dermis y el grano se tiñen con tintes durante la fase de acondicionamiento (*crusting*) (véase la Fase 3 en la Fig. 1), mientras que en el recubrimiento base normalmente se incluyen pigmentos de color

El recubrimiento base puede aplicarse como una capa individual o puede aplicarse como múltiples capas. Las múltiples capas pueden incluso tener composiciones diferentes para mejorar propiedades como la adhesión o la flexibilidad.

35 Preferiblemente, el recubrimiento base incluye un polímero o copolímero a base de poliuretano, ya que se ha visto que esto mejora la flexibilidad al cuero impreso. Preferiblemente, el recubrimiento base incluye además un polímero o copolímero de poliamida, puesto que se ha visto que la poliamida mejora la compatibilidad con el cuero en crust y mejora la resistencia del recubrimiento base.

40 Entre los poliuretanos adecuados se incluyen Urepal™ PU147 y PU181 de CHEMIPAL S.p.A., Melio™ Promul 61 de STAHL, Astacin™ Finish PS de BASF, Ecrothan™ 4075, 4078 y 4084 de MICHELMAN, Incorez™ CS8073 y CS065-195 de INCOREZ. El peso seco del poliuretano en el recubrimiento base se encuentra preferiblemente entre 1 y 6 g/m².

45 Entre las poliamidas adecuadas se incluyen los tipos de emulsión PA ED310 y 161148 CX de MICHELMAN. El peso seco de la poliamida en el recubrimiento base es preferiblemente inferior a 7 g/m², más preferiblemente inferior a 5 g/m².

50 Aunque se prefieren los poliuretanos y/o las poliamidas como los polímeros para el recubrimiento base, es posible utilizar otros polímeros, preferiblemente en combinación con los poliuretanos y/o las poliamidas. Tales polímeros tienen preferiblemente un alargamiento de rotura de más del 200%, más preferiblemente del 300%. El alargamiento de rotura se mide según la norma ISO527-2, por ejemplo, mediante un aparato de ensayo MTS Exceed™ de MTS Systems Corporation.

55 Otro tipo de polímeros preferidos a utilizarse en el recubrimiento base son los poliacrilatos. Los poliacrilatos aportan una buena flexibilidad y estabilizan las dispersiones de pigmento en el recubrimiento base.

60 En una realización preferida, el recubrimiento base incluye un polímero o copolímero a base de poliuretano y un polímero o copolímero a base de un poliacrilato. Una combinación así aporta una excelente flexibilidad, incluso en presencia de pigmentos.

Poliacrilatos preferidos son Roda™ Base 5514 de TFL y Primal™ HPB980 de LANXESS. Una emulsión de acrilato polimérica adecuada es Bioflex™ KGA de LMF Biokimica.

65 Es posible incorporar un reticulante en el recubrimiento base para mejorar la resistencia del recubrimiento base y la adhesión al cuero en crust. Entre los reticulantes preferidos se incluyen los reticulantes basados en aldehído, tales

como el formaldehído, los derivados de melamina, las resinas de urea-formaldehído, el glioxal y el glutaraldehído, los epóxidos, las oxazolinas, las carbodiimidias y los isocianatos, siendo particularmente preferidos los isocianatos. El peso seco del reticulante en el recubrimiento base es preferiblemente inferior a 1,4 g/m², más preferiblemente inferior a 1,0 g/m².

5 Preferiblemente, el recubrimiento base se aplica por pulverización, pero puede aplicarse según cualquier técnica de recubrimiento conocida, tales como el recubrimiento con cuchilla, el recubrimiento por extrusión, el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina.

10 Recubrimientos superiores

Para mejorar la resistencia al rayado de la imagen decorativa, se puede aplicar un recubrimiento superior sobre la imagen decorativa y el recubrimiento base.

15 El recubrimiento superior puede aplicarse como una capa individual o puede aplicarse como múltiples capas. Las múltiples capas pueden incluso tener composiciones diferentes para mejorar propiedades como la resistencia al rayado.

20 El recubrimiento superior protector puede tener la misma o similar composición que el recubrimiento base. Normalmente, el recubrimiento superior protector se optimiza un tanto según la aplicación del cuero. Por ejemplo, la flexibilidad no juega un papel importante en una tapa de libro de cuero, al contrario que en unos zapatos de cuero. Por tanto, el recubrimiento superior protector para una tapa de libro puede optimizarse para la resistencia al rayado.

25 Preferiblemente, el recubrimiento superior incluye un reticulante y un polímero o copolímero a base de poliuretano y/o poliamida.

30 Preferiblemente, el recubrimiento superior incluye un polímero o copolímero a base de poliuretano ya que esto resulta beneficioso para la flexibilidad del cuero impreso. En caso de que sea necesario mejorar la resistencia al rayado, se incluiría preferiblemente un polímero de poliamida, que se ha visto que presenta una gran compatibilidad con un aglutinante de poliuretano.

35 Entre los poliuretanos adecuados se incluyen Urepal™ PU147 y PU181 de CHEMIPAL S.p.A., Melio™ Promul 61 de STAHL, Astacin™ Finish PS de BASF, Ecrothan™ 4075, 4078 y 4084 de MICHELMAN, Incorez™ CS8073 y CS065-195 de INCOREZ. El peso seco del poliuretano en el recubrimiento superior se encuentra preferiblemente entre 1 y 6 g/m².

40 Entre las poliamidas adecuadas se incluyen los tipos de emulsión PA ED310 y 161148 CX de MICHELMAN. El peso seco de la poliamida en el recubrimiento superior protector es preferiblemente inferior a 7 g/m², más preferiblemente inferior a 5 g/m².

45 Aunque se prefieren los poliuretanos y/o las poliamidas como los polímeros para el recubrimiento superior, es posible utilizar otros polímeros, preferiblemente en combinación con los poliuretanos y/o las poliamidas. Tales polímeros tienen preferiblemente un alargamiento de rotura de más del 200%, más preferiblemente del 300%. El alargamiento de rotura se mide según la norma ISO527-2, por ejemplo, mediante un aparato de ensayo MTS Exceed™ de MTS Systems Corporation.

Otro tipo de polímeros preferidos a utilizarse en el recubrimiento superior son los poliacrílatos. Los poliacrílatos aportan una buena flexibilidad al recubrimiento superior.

50 En una realización preferida, el recubrimiento superior incluye preferiblemente un polímero o copolímero a base de poliuretano y un polímero o copolímero a base de un poliacrílato. Una combinación así aporta una excelente flexibilidad.

55 Poliacrílatos preferidos son Roda™ Base 5514 de TFL y Primal™ HPB980 de LANXESS. Una emulsión de acrílato polimérica adecuada es Bioflex™ KGA de LMF Biokímica.

Es posible incorporar un reticulante en el recubrimiento superior protector para mejorar la resistencia al rayado. Entre los reticulantes preferidos se incluyen los mencionados arriba para el recubrimiento base. El peso seco del reticulante en el recubrimiento superior protector es preferiblemente inferior a 1,4 g/m², más preferiblemente inferior a 1,0 g/m².

60 Preferiblemente, el recubrimiento superior se aplica por pulverización, pero puede aplicarse según las mismas técnicas de recubrimiento que las mencionadas arriba para el recubrimiento base.

65 Lo más preferiblemente, el recubrimiento superior es un recubrimiento superior transparente, pero puede ser un recubrimiento superior translúcido. Al tener un recubrimiento superior transparente, la imagen impresa por inyección de tinta es visible a través del recubrimiento superior. Cuando se utiliza un recubrimiento superior translúcido, se crea un efecto estético especial.

Si se desea una superficie superior mate para el cuero impreso por inyección de tinta, puede incluirse un mateante. Puede utilizarse cualquier mateante adecuado. Entre los mateantes preferidos se encuentra la sílice. Un ejemplo preferido de una dispersión de sílice que se encuentra disponible comercialmente es Euderm™ SN2 de LANXESS.

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

Las tintas de inyección curables por radiación pueden eyectarse mediante uno o más de cabezales de impresión, eyectando pequeñas gotas de tinta de una manera controlada a través de boquillas sobre una superficie receptora de tinta, que se está moviendo con respecto al cabezal o a los cabezales de impresión.

Un cabezal de impresión preferido para un sistema de impresión por inyección de tinta en la presente invención es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el método de impresión por inyección de tinta en la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y los cabezales térmicos, electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

El cabezal de impresión por inyección de tinta normalmente se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. A menudo, el cabezal de impresión por inyección de tinta no imprime en su camino hacia atrás. Se prefiere la impresión bidireccional para obtener una capacidad de producción por área alta. Otro método de impresión preferido es mediante un "proceso de impresión de una sola pasada", que 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 una sola pasada, los cabezales de impresión por inyección de tinta normalmente permanecen estacionarios y la superficie receptora de tinta se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

Dispositivos de curado

Las tintas de inyección curables por radiación en la presente invención se curan exponiéndolas a radiación actínica, preferiblemente a radiación ultravioleta.

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

En esta configuración puede resultar complicado disponer una fuente de radiación lo suficientemente pequeña que esté conectada al cabezal de impresión y sea capaz de desplazarse con él. Por tanto, puede utilizarse una fuente de radiación fija, es decir, una fuente de radiación UV de curado conectada a la fuente de radiación a través de un medio conductor de radiación flexible, como un haz de cable de fibra óptica o un tubo flexible con reflexión interna.

Como alternativa, la radiación actínica puede suministrarse desde una fuente fija al cabezal de radiación, mediante una disposición de espejos, incluyendo un espejo sobre el cabezal de radiación.

La fuente de radiación dispuesta para que no se mueva con el cabezal de impresión, puede ser también una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente a través de la superficie receptora de tinta a curar y adyacente a la trayectoria transversal del cabezal de impresión de manera que las filas posteriores de imágenes formadas por el cabezal de impresión se hacen pasar, paso a paso o continuamente, por debajo de dicha fuente de radiación.

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

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

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

Es posible curar la imagen utilizando, consecutivamente o simultáneamente, dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse una primera fuente UV rica en UV-C que se encuentre, particularmente, en el rango de 260 nm a 200 nm. La segunda fuente UV puede ser rica en UV-A, como por ejemplo una lámpara dopada con galio o una lámpara distinta cuya luz sea rica en UV-A y UV-B. La utilización de dos fuentes UV ha demostrado ser ventajosa al ofrecer, por ejemplo, una alta velocidad de curado y un alto grado de curado.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta según la presente invención, el dispositivo de impresión por inyección de tinta comprende LED UV de una longitud de onda superior a 360 nm, preferiblemente LED UV de una longitud de onda superior a 380 nm y lo más preferiblemente LED UV de una longitud de onda de alrededor de 395 nm.

Para facilitar el curado, la impresora por inyección de tinta a menudo incluye una o más unidades de reducción de oxígeno. Las unidades de reducción de oxígeno colocan una manta de nitrógeno u otro gas relativamente inerte (por ejemplo, CO₂) con una posición ajustable y una concentración de gas inerte variable para reducir la concentración de oxígeno en el entorno de curado. Los niveles de oxígeno residual suelen mantenerse en niveles bajos de hasta 200 ppm, aunque generalmente permanecen en un rango de entre 200 ppm y 1200 ppm.

Ejemplos

Materiales

Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua fue agua desmineralizada.

TiO₂ es un pigmento de dióxido de titanio, disponible bajo el nombre comercial Tronox™ CR834 de TRONOX PIGMENTS BV.

PB15:4 es una abreviatura usada para Hostaperm™ Blue P-BFS, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:4 de CLARIANT.

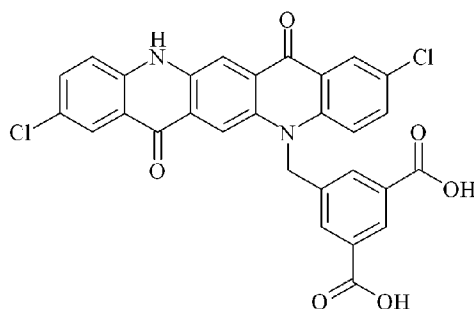
PR122 es un pigmento de quinacridona, disponible bajo el nombre comercial PIGMENT RED 122 TCR 12203 IJ de TRUST CHEM EUROPE BV.

MP1 es una abreviatura usada para un pigmento de quinacridona, disponible bajo el nombre comercial Fastogen™ Super Magenta CBR5 de SUN CHEMICAL BV.

PY155 es un pigmento C.I. Pigment Yellow 155, para el cual se usó Inkjet™ Yellow 4GC de CLARIANT.

PB7 es una abreviatura usada para Special Black™ 550, que es un negro de carbón, disponible de EVONIK DEGUSSA.

SYN es el sinergista de dispersión según la Fórmula (A):



Fórmula (A),

y se sintetizó de la misma manera como se describe en el Ejemplo 1 del documento **WO 2007/060254** (AGFA GRAPHICS) para el sinergista QAD-3.

E7701 es un dispersante de poliacrilato, disponible bajo el nombre comercial Efka™ 7701 de BASF.

DB162 es una abreviatura usada para el dispersante polimérico Disperbyk™ 162, disponible de BYK CHEMIE GMBH, en el que la mezcla disolvente de 2-metoxi-1-metiletilacetato, xileno y n-butilacetato se eliminó.

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

VCL es N-vinilcaprolactama, disponible de BASF BELGIUM, NV.

TBCH es acrilato de 4-t.butilciclohexilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer CD217 en ARKEMA.

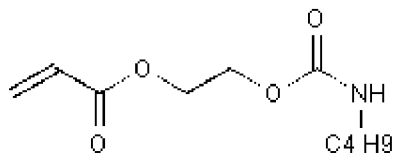
CD278 es acrilato del éter butílico de dietilenglicol, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ CD278 de ARKEMA.

IDA es acrilato de isodecilo, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR395 de ARKEMA.

SR495B es un monómero de acrilato de caprolactona, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR495B de

ARKEMA, que tiene un valor Tg de -55°C.

G1122 es un acrilato de uretano monofuncional que tiene un valor Tg de -3°C, disponible bajo el nombre comercial Genomer™ 1122 de RAHN, que tiene la Fórmula (B):



Fórmula (B).

PEG200 es diacrilato de polietilenglicol 200, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR259 de ARKEMA.

PEG400 es diacrilato de polietilenglicol 400, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR344 de ARKEMA.

PEG600 es diacrilato de polietilenglicol 600, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR610 de ARKEMA.

DPGDA es diacrilato de dipropilenglicol, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR508 de ARKEMA.

SR9003 es diacrilato de neopentilglicol propoxilado, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SR9003 de ARKEMA.

MPDA es diacrilato de 3-metil-1,5-pentandiol, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ SRTG341 de ARKEMA.

CN963B80 es un oligómero de acrilato de uretano, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ CN963B80 de ARKEMA, y tiene un valor Tg de 62°C.

CN966H90 es un oligómero de acrilato de uretano, disponible bajo el nombre comercial Sartomer™ CN966H90 de ARKEMA, y tiene un valor Tg de -41°C.

KT046 es una mezcla de fotoiniciadores, disponible bajo el nombre comercial Esacure™ KTO 46 en FRATELLI LAMBERTI SPA.

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

TPO es óxido de trimetilbenzoildifenilfosfina, suministrado bajo el nombre comercial Omnirad™ TPO por IGM.

ITX es Darocur™ ITX, una mezcla isomérica de 2- y 4-isopropiltioxantona de BASF.

T410 es un tensioactivo de silicona, disponible bajo el nombre comercial Tegoglide™ 410 en EVONIK.

C7500 es un tensioactivo de silicona, disponible bajo el nombre comercial Silwet™ L7500 en OSI SPECIALITIES BENELUX NV

INHIB es una mezcla que forma un inhibidor de polimerización y que tiene una composición según la Tabla 2.

Tabla 2

Componente	% en peso
DPGDA	82,4
p-metoxifenol	4,0
BHT	10,0
Cupferron™ AL	3,6

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

STAB UV10 es sebacato de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxi, disponible bajo el nombre comercial Irgastab™ UV 10 de BASF.

PA es una dispersión de poliamida iónica, disponible bajo el nombre comercial Michem™ Emulsion D310 en MICHELMAN

PU es una dispersión de poliuretano acuosa, disponible bajo el nombre comercial Urepal™ PU147 en CHEMIPAL S.p.A.

XL es un poliisocianato alifático a base de disolvente, disponible bajo el nombre comercial Urepal™ CT70 de CHEMIPAL S.p.A.

RL-1 es un cuero rojo suministrado por Conceria Nuti Ivo S.P.A. (Italia), que es un crust de cuero de origen bovino teñido de rojo recubierto con un recubrimiento base pigmentado de rojo que incluye una dispersión de poliuretano acuosa.

Métodos de medición

1. Viscosidad

La viscosidad de las tintas de inyección curables por radiación UV se midió con un viscosímetro Rotovisco™ RV1 de HAAKE a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s⁻¹.

2. Tensión superficial

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

5 3. Tamaño de partícula medio de la dispersión de pigmento concentrada (Malvern)

La determinación del tamaño de partícula medio de partículas de pigmento en dispersiones de pigmento concentradas se realizó mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis.

La muestra se preparó por adición de una gota de tinta a una cubeta que contenía 1,5 ml de acetato de etilo y se mezcló hasta que se obtuvo una muestra homogénea. El tamaño de partícula medido es el valor medio de tres mediciones consecutivas, consistentes en 6 ensayos de 20 segundos.

15 4. Tamaño de partícula medio

El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento (diámetro) se determinó con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta de inyección se diluyó con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus eran: 5 ensayos a 23°C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

5. Flexión

La flexibilidad se determinó en un flexómetro SATRA™ STM 701 Bally, en el que las muestras se sometieron a un ciclo de un múltiplo de 10.000 flexiones. La cantidad de grietas que aparecen en el cuero después del ensayo determina la puntuación. Las grietas se evaluaron a ojo y bajo un microscopio con 8 aumentos según los criterios indicados en la Tabla 3.

30 **Tabla 3**

Puntuación	Criterio
Pasa (OK)	No hay grietas visibles al ojo humano. No hay o casi no hay grietas visibles por microscopio.
No pasa (NOK)	Hay grietas claramente visibles al ojo humano. A veces la capa de tinta incluso se desprende.

Ejemplo 1

35 Este ejemplo ilustra el procedimiento de fabricación para decorar cuero natural con una imagen decorativa utilizando tintas de inyección blancas curables por radiación que tienen una composición específica para evitar el agrietamiento de la capa de tinta curada al flexionarse.

40 Preparación de tintas de inyección blancas

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento blanco W1 que tiene la composición según la Tabla 4.

Tabla 4

% en peso de :	W1
TiO2	50,0
E7701	4,0
INHIB	1,0
PEA	45,0

45 La dispersión concentrada de pigmento blanco W1 se preparó mezclando los componentes según la Tabla 4 durante 30 minutos en un recipiente equipado con un dispersador DISPERLUX™ (de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo). Se añadió una solución al 30% del dispersante polimérico E7701 en PEA. A continuación se molió esta mezcla en un molino DYNO™-MILL ECM Poly de la empresa WAB Willy A. Bachofen (Suiza) usando perlas de óxido de circonio estabilizadas con itrio de 0,40 mm de diámetro. El molino de perlas estuvo lleno en un 42% de las perlas de trituración y funcionó en modo de recirculación durante un tiempo de residencia de 10 minutos aplicando una velocidad a las

ES 2 959 934 T3

puntas de los discos agitadores (*tip speed*) de 15 m/s. La cámara de molienda se refrigeró por agua durante la operación. Se vio que el tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento en dispersiones de pigmento concentradas era de 280 nm.

- 5 A continuación se mezcló la dispersión concentrada de pigmento blanco W1 con los componentes según la Tabla 5 a la Tabla 9 para producir las tintas de inyección blancas curables por radiación UV según la presente invención INV-1 a INV-28 y las tintas de inyección blancas curables por radiación UV comparativas COMP-1 a COMP-5.

10

Tabla 5

% en peso de	INV-1	INV-2	INV-3	INV-4	INV-5	INV-6	INV-7
TiO2	24,00	32,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
E7701	1,92	2,56	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
PEA	21,60	28,80	21,60	56,39	27,60	21,60	21,6
VCL	16,00	14,00	16,00	0,00	0,00	16,00	16,00
TBCH	0,00	0,00	0,00	7,00	0,00	0,00	0,00
CD278	0,00	11,95	18,23	0,00	0,00	0,00	0,00
IDA	18,23	0,00	0,00	0,00	18,23	10,00	18,23
SR495B	0,00	0,00	0,00	0,00	10,00	8,23	0,00
G1122	10,00	2,44	10,00	2,44	10,00	10,00	10,00
KT046	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
T410	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 6

% en peso de	INV-8	INV-9	INV-10	INV-11	INV-12	INV-13	INV-14
TiO2	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00
E7701	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
PEA	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60
VCL	16,00	12,00	8,00	4,00	0,00	13,00	9,00
TBCH	0,00	0,00	4,00	8,00	12,00	0,00	0,00
IDA	10,00	18,23	18,23	18,23	18,23	16,23	16,23
SR495B	8,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
G1122	10,00	14,00	14,00	14,00	14,00	10,00	14,00
PEG400	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	5,00
KT046	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
T410	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 7

% en peso de	INV-15	INV-16	INV-17	INV-18	INV-19	INV-20	INV-21
TiO2	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00

ES 2 959 934 T3

E7701	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92
PEA	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60
VCL	9,00	11,00	14,00	12,00	14,50	13,00	15,00
IDA	16,23	18,23	9,50	9,00	9,00	8,00	8,50
SR495B	0,00	0,00	8,23	8,23	8,23	8,23	8,23
G1122	14,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00
DPGDA	0,00	5,00	2,50	5,00	0,00	0,00	0,00
MPDA	0,00	0,00	0,00	0,00	2,50	5,00	0,00
PEG200	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,50
PEG400	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
KT046	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
T410	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 8

% en peso de	INV-22	INV-23	INV-24	INV-25	INV-26	INV-27	INV-28
TiO2	24,00	24,00	24,00	24,00	24,00	32,00	24,00
E7701	1,92	1,92	1,92	1,92	1,92	2,56	1,92
PEA	21,60	21,60	21,60	21,60	21,60	28,80	30,10
VCL	14,00	15,00	14,00	15,00	15,50	14,00	16,00
IDA	7,00	8,50	7,00	8,50	5,50	11,95	1,50
SR495B	8,23	8,23	8,23	8,23	8,23	0,00	8,23
G1122	10,00	10,00	10,00	10,00	10,00	2,44	10,00
PEG400	0,00	2,50	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PEG200	5,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PEG600	0,00	0,00	0,00	2,50	5,00	0,00	0,00
KT046	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
T410	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

Tabla 9

% en peso de	COMP-1	COMP-2	COMP-3	COMP-4	COMP-5
TiO2	16,00	24,00	24,00	24,00	24,00
E7701	1,28	1,92	1,92	1,92	1,92
PEA	34,12	42,39	33,39	33,83	33,83
VCL	20,00	14,00	20,00	15,00	15,00
IBOA	0,00	0,00	0,00	15,00	15,00
TBCH	10,00	7,00	0,00	0,00	0,00

ES 2 959 934 T3

IDA	0,00	0,00	10,00	0,00	0,00
SR9003	0,00	0,00	0,00	2,00	2,00
G1122	6,00	2,44	2,44	0,00	0,00
CN963B80	4,00	0,00	0,00	0,00	0,00
KT046	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TPO	2,95	2,95	2,95	2,95	2,95
T410	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
INHIB	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
STAB UV10	0,35	0,00	0,00	0,00	0,00

Resultados y evaluación

5 La viscosidad de las tintas de inyección blancas se determinó a 45°C. La temperatura de transición vítrea Tg tinta se calculó para cada tinta de inyección según la Fórmula (I). “% en peso Mono” y “% en peso Poli” representan los porcentajes en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y los compuestos polimerizables polifuncionales, respectivamente, en ambos casos con respecto al peso total de la composición polimerizable.

10 Utilizando una impresora por inyección de tinta de cama plana Anapurna™ M2540 equipada con un sistema de curado con bombilla D, cada tinta de inyección blanca se imprimió sobre un cuero rojo RL-1 en escalas con una cobertura de tinta de 10% a 100% a 720 x 1440 dpi. Se seleccionaron áreas de cuero impreso que tenían la misma opacidad a la tinta de inyección blanca para someterlas a 30.000 flexiones en seco.

15 En la Tabla 10 se muestran todos los resultados.

Tabla 10

Tinta blanca	Viscosidad (mPa.s)	Tg tinta	% en peso TiO2	% en peso Mono	% en peso Poli	Flexión
INV-1	7,7	7	24	98,8	1,2	OK
INV-2	12,1	14	32	98,6	1,4	OK
INV-3	8,9	7	24	98,8	1,2	OK
INV-4	10,8	12	24	98,8	1,2	OK
INV-5	11,8	-24	24	98,8	1,2	OK
INV-6	12,1	8	24	98,8	1,2	OK
INV-7	10,9	10	24	97,5	2,5	OK
INV-8	11,5	8	24	98,8	1,2	OK
INV-9	8,2	0	24	98,8	1,2	OK
INV-10	8,3	-3	24	98,8	1,2	OK
INV-11	8,4	-7	24	98,8	1,2	OK
INV-12	8,4	-10	24	98,8	1,2	OK
INV-13	9,2	5	24	91,3	8,7	OK
INV-14	9,7	2	24	91,3	8,7	OK
INV-15	10,3	-1	24	91,3	8,7	OK
INV-16	8,1	5	24	91,3	8,7	OK
INV-17	10,2	8	24	95,0	5,0	OK
INV-18	10,9	9	24	91,3	8,7	OK
INV-19	10,7	8	24	95,0	5,0	OK

ES 2 959 934 T3

INV-20	9,8	9	24	91,3	8,7	OK
INV-21	n.d.	8	24	95,0	5,0	OK
INV-22	11,1	9	24	91,3	8,7	OK
INV-23	11,5	8	24	95,0	5,0	OK
INV-24	11,5	9	24	91,3	8,7	OK
INV-25	12,0	7	24	95,1	4,9	OK
INV-26	12,8	9	24	91,3	8,7	OK
INV-27	10,6	14	32	98,6	1,4	OK
INV-28	13,2	19	24	98,8	1,2	OK
COMP-1	10,0	61	16	98,8	1,2	NOK
COMP-2	10,9	34	24	98,8	1,2	NOK
COMP-3	8,3	25	24	98,8	1,2	NOK
COMP-4	8,9	52	24	98,8	1,2	NOK
COMP-5	11,5	53	24	98,8	1,2	NOK

5 Debería resultar evidente por la Tabla 10 que solo las tintas de inyección blancas de la invención son capaces de aguantar un ensayo de 30.000 flexiones. Los resultados para las tintas de inyección blancas curables por radiación INV-13 a INV-26 ilustran que puede incluso haber presente una cantidad sustancial de compuestos polimerizables polifuncionales. Tal cantidad mejora la resistencia de la capa de tinta, haciéndola más resistente al rayado. Al aumentar aún más el contenido de dióxido de titanio hasta un 32% en peso de la tinta de inyección, la flexión siguió siendo buena, incluso para un valor de Tg tinta de 19°C, tal y como ilustra las tintas INV-2 y INV-27. Las tintas de inyección blancas curables por radiación comparativas no fueron capaces de aguantar 30.000 flexiones, aún cuando se minimizó el porcentaje en peso de compuestos polimerizables polifuncionales y se aumentó el contenido de dióxido de titanio hasta un 24% en peso con respecto a la tinta.

Ejemplo 2

15 Este ejemplo ilustra la impresión por inyección de tinta de imágenes multicolor sin grietas sobre cuero natural mediante un conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV.

Dispersiones de pigmento concentradas

20 Primero se prepararon dispersiones de pigmento concentradas para preparar un conjunto de tintas de inyección CMYK.

Dispersión de pigmento cian CPC

25 Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 11 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada en un recipiente a través de un filtro de 1 µm.

30

Tabla 11

Componente	% en peso
PB 15:4	25,00
D162	10,00
PEA	63,67
INHIB	1,33

Dispersión de pigmento magenta CPM

35 Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 12 durante 30 minutos utilizando un

dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada en un recipiente a través de un filtro de 1 µm.

5

Tabla 12

Componente	% en peso
PR122	20,00
SYN	1,00
D162	10,00
PEA	67,67
INHIB	1,33

Dispersión de pigmento amarillo CPY

10

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 13 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada en un recipiente a través de un filtro de 1 µm.

15

20

Tabla 13

Componente	% en peso
PY155	25,00
D162	8,00
PEA	65,73
INHIB	1,27

Dispersión de pigmento negro CPB

25

Se preparó una dispersión mezclando los componentes según la Tabla 14 durante 30 minutos utilizando un dispersador DISPERLUX™ de DISPERLUX S.A.R.L., Luxemburgo. A continuación se molió la dispersión utilizando un molino Bachofen DYNOMILL ECM relleno con perlas de zirconia estabilizada con itrio de 0,4 mm ("high wear resistant zirconia grinding media" de TOSOH Co.). La mezcla se hizo circular sobre el molino durante 2 horas. Tras la molienda, se descargó la dispersión de pigmento concentrada en un recipiente a través de un filtro de 1 µm.

30

Tabla 14

Componente	% en peso
PB 15:4	5,57
MP1	3,89
PB7	15,54
SYN	0,16
D162	10,65
PEA	59,64
DPGDA	2,16
INHIB	2,40

Conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV

5 Se preparó un conjunto de tintas de inyección curables por radiación CMYK utilizando las dispersiones de pigmento concentradas preparadas anteriormente y combinándolas con los otros componentes según la Tabla 15. El porcentaje en peso (% en peso) está basado en el peso total de la tinta de inyección.

Tabla 15

% en peso de	Cian	Magenta	Amarillo	Negro
CPC	10,00	---	---	---
CPM	---	17,50	---	---
CPY	---	---	12,00	---
CPB	---	---	---	11,00
VCL	15,00	15,00	15,00	15,00
PEA	43,80	38,37	39,42	40,72
IDA	8,00	8,00	8,00	8,00
SR495B	10,00	10,00	10,00	10,00
CN966H90	3,30	1,30	2,70	2,50
ITX	---	---	3,00	3,00
TPO	5,00	5,00	5,00	5,00
BAPO	2,90	2,90	2,90	2,90
INHIB	1,00	0,93	0,98	0,88
C7500	1,00	1,00	1,00	1,00

10 Preparación del recubrimiento superior protector TC1

El recubrimiento superior protector TC1 se preparó mezclando los siguientes componentes según la Tabla 16.

Tabla 16

15

Componente	% en peso
PA	20,0
PU	50,0
XL	2,0
Agua	28,0

Resultados y evaluación

20 Las propiedades de las tintas en el conjunto de tintas de inyección curables por radiación CMYK se determinaron y se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17

Parámetro	Cian	Magenta	Amarillo	Negro
Viscosidad (mPa·s)	9,8	8,4	9,2	9,5
Tensión superficial (mN/m)	31,3	31,4	31,2	31,3
Tamaño de partícula medio (nm)	101	117	170	126
Tg tinta (°C)	4	5	4	5
% en peso Mono	83,17	83,21	80,31	80,28

ES 2 959 934 T3

% en peso Poli	4,23	2,25	3,63	3,68
-----------------------	------	------	------	------

5 La tinta de inyección blanca INV-6 del Ejemplo 1 se utilizó para formar un conjunto de tintas de inyección curables por radiación CMYKW que se utilizó para imprimir una imagen multicolor con un fondo blanco sobre un cuero rojo RL-1 mediante una impresora por inyección de tinta de cama plana Anapurna™ M2540 dotada de un sistema de curado con bombilla D.

10 Después, el cuero impreso por inyección de tinta se recubrió por pulverización con el recubrimiento superior protector TC1 utilizando una pistola pulverizadora HS 25 HV3 de KRAUTZBERGER con un diámetro de boquilla de 1,2 mm. El cuero recubierto se secó empleando una secadora Radicure™ D con un ajuste de temperatura de 280 °C, en la que la velocidad de la cinta transportadora se había ajustado al valor más bajo, lo cual se tradujo en un tiempo de secado de 2,5 min.

15 Se tomaron muestras impresas de distintas zonas del cuero impreso multicolor y se sometieron a ensayo para ver su capacidad de flexión. Después de 30.000 flexiones, ninguna muestra sometida a ensayo presentó agrietamiento visible al ojo humano o por microscopio.

Lista de números de referencia

Tabla 18

20

21	Grano
22	Unión de grano y corion
23	Corion
24	Cuero plena flor
25	Cuero de grano superior
26	Serraje
30	Cuero impreso por inyección de tinta
31	Cuero en crust
32	Recubrimiento base
33	Tinta de inyección blanca curable por radiación
34	Tinta de inyección de color curable por radiación
35	Tinta de inyección de color curable por radiación
40	Cuero natural decorado
41	Recubrimiento superior protector
42	Imagen decorativa impresa por inyección de tinta
43	Recubrimiento base
44	Cuero en crust

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación para decorar cuero natural que incluye las etapas de:
- aplicar por chorro una imagen decorativa sobre una superficie de cuero utilizando una o más tintas de inyección curables por radiación, y
 - curar las tintas de inyección curables por radiación aplicadas por chorro sobre la superficie de cuero, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen un colorante y una composición polimerizable que contiene entre un 0,5% en peso y un 15,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales y al menos un 85,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición polimerizable, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen entre un 0% en peso y un 35,0% en peso de disolvente orgánico, y en el que la temperatura de transición vítrea de las una o más tintas de inyección curables por radiación T_g tinta, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 25°C,

$$T_g \text{ tinta} = \frac{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{273,15 + T_g PC(i)}} - 273,15$$

Fórmula (I),

en la que

 i y n son números enteros, n es el número total de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radiación, $T_g PC(i)$ es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius del compuesto polimerizable $PC(i)$ y% en peso $PC(i)$ es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable $PC(i)$, y

en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que una de las una o más tintas de inyección curables por radiación incluye un pigmento blanco como colorante.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2, en el que el pigmento blanco está presente en la tinta de inyección curable por radiación en una cantidad de al menos un 17,5% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección curable por radiación.
4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 2 o 3, en el que el pigmento blanco incluye dióxido de titanio.
5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición polimerizable contiene entre un 1% en peso y un 10% en peso de los uno o más compuestos polimerizables polifuncionales que se seleccionan del grupo que consta de diacrilato de polietilenglicol, diacrilato de bisfenol A etoxilado, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona y diacrilato de hexanodiol etoxilado.
6. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que al menos un 95% en peso de los compuestos polimerizables monofuncionales y polifuncionales se seleccionan del grupo que consta de monómeros, oligómeros, fotoiniciadores polimerizables, co-iniciadores polimerizables, tensioactivos polimerizables e inhibidores polimerizables.
7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que un fotoiniciador en la tinta de inyección curable por radiación incluye uno o más óxidos de acilfosfina.
8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación se aplican por chorro sobre un recubrimiento base que está presente sobre la superficie de cuero.
9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se aplica un recubrimiento superior protector sobre la imagen decorativa después haberse curado al menos parcialmente las una o más tintas de inyección curables por radiación aplicadas por chorro sobre la superficie de cuero.
10. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 8 o 9, en el que el recubrimiento base o el recubrimiento superior protector incluye un polímero o copolímero a base de poliuretano.
11. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que se aplica una etapa de prensado en caliente o una etapa de estampado (repujado).
12. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la superficie de

cuero es la superficie de un cuero en crust.

5 13. Cuero natural decorado obtenido mediante un procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

10 14. Artículo de cuero que incluye el cuero natural decorado según la reivindicación 13, en el que el artículo de cuero se selecciona del grupo que consta de calzado, mobiliario, artículos para tapizar, bolsos, maletas, guantes, cinturones, carteras, ropa, asientos en cuero para vehículos automóviles, decoración interior, embalajes, artículos ecuestres en cuero, libros y artículos de escritorio.

15 15. Uso de una tinta de inyección curable por radiación para decorar cuero natural, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen un colorante y una composición polimerizable que contiene entre un 0,5% en peso y un 15,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables polifuncionales y al menos un 85,0% en peso de uno o más compuestos polimerizables monofuncionales, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la composición polimerizable, en el que las una o más tintas de inyección curables por radiación incluyen entre un 0% en peso y un 35,0% en peso de disolvente orgánico, y en el que la Tg tinta, la temperatura de transición vítrea de las una o más tintas de inyección curables por radiación, calculada por la Fórmula (I), es inferior a 25°C,

$$Tg\ tinta = \frac{\sum_{i=1}^n \% \text{ en peso } PC(i)}{\sum_{i=1}^n \frac{\% \text{ en peso } PC(i)}{273,15 + Tg\ PC(i)}} - 273,15$$

Fórmula (I),

25 en la que

i y n son números enteros,

n es el número total de compuestos polimerizables en la tinta de inyección curable por radiación,

TgPC(i) es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius del compuesto polimerizable PC(i) y

% en peso PC(i) es el porcentaje en peso del compuesto polimerizable PC(i), y

30 en la que todos los porcentajes en peso están basados en el peso total de la tinta de inyección curable por radiación.

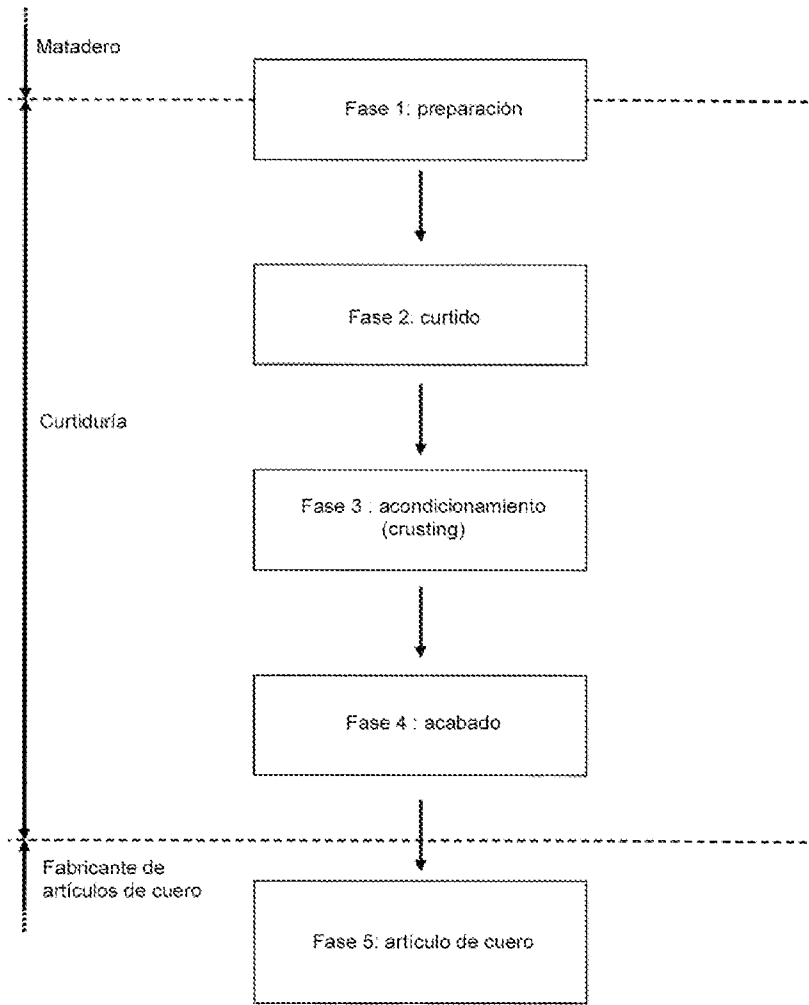


Fig.1

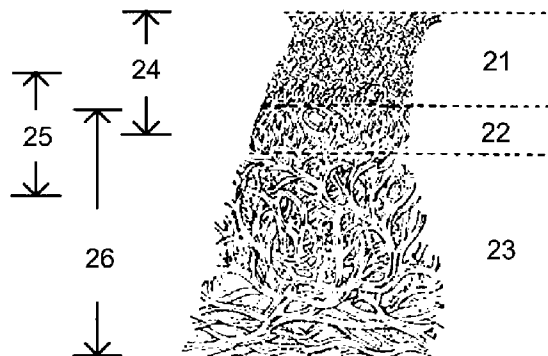


Fig. 2

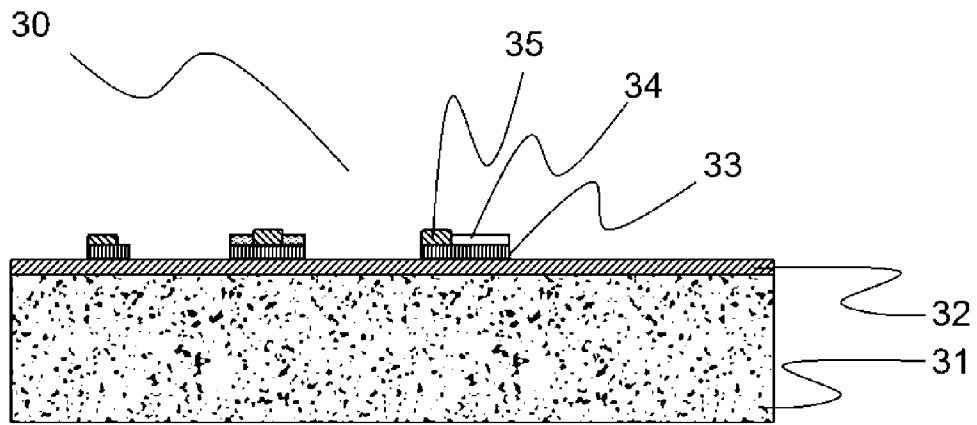


Fig. 3

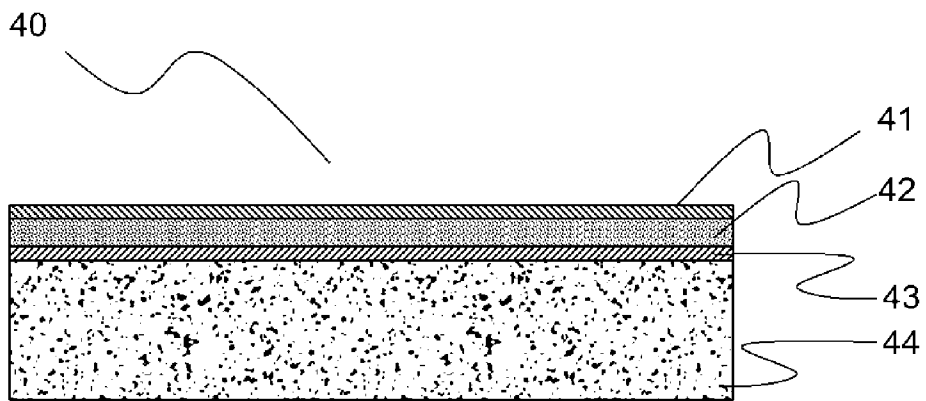


Fig. 4