(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 879 957**

(51) Int. CI.:

C09D 11/322 (2014.01)
B44F 9/02 (2006.01)
C09D 11/324 (2014.01)
C09D 11/40 (2014.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.08.2017 E 17187192 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.06.2021 EP 3447098**

(54) Título: **Conjuntos de tintas de inyección acuosas y procedimientos de impresión por inyección de tinta**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2021

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

LENAERTS, JENS;
WILLEMS, NADINE;
PETTON, LIONEL;
LIGOT, AMANDINE y
WYNANTS, SONNY

(74) Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

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

Conjuntos de tintas de inyección acuosas y procedimientos de impresión por inyección de tinta

Campo de la invención

La presente invención hace referencia a conjuntos de tintas de inyección acuosas y procedimientos de impresión por inyección de tinta con ellos para fabricar paneles decorativos, tales como paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.

Antecedentes de la invención

Tradicionalmente, la impresión por rotograbado se ha utilizado para fabricar paneles laminados para suelos. Actualmente, la tecnología de impresión por inyección de tinta también se ha hecho un hueco en las líneas de producción para la realización de tiradas de producción cortas y la fabricación de productos personalizados.

Se vio que una combinación de laminados para suelos que tienen un motivo de madera realizado por rotograbado y de laminados para suelos que tienen el mismo motivo de madera, texto y logotipos de empresa incluidos, que se había elaborado utilizando tecnología de impresión por inyección de tinta, presentaba problemas de diferencias de color, especialmente en ciertas condiciones de iluminación. Este fenómeno también se conoce como metamerismo. Un cliente espera que los laminados para suelo con motivos de madera elaborados por rotograbado y por tecnología de impresión por inyección de tinta tengan el mismo color cuando se vean de día, con iluminación por tubos halógenos o con iluminación por tubos de neón.

Para resolver los problemas de la reproducción fiel y del metamerismo de los colores de madera no basta con usar un conjunto de tintas “estándar” de tintas CMYK. El enfoque que se emplea generalmente es ampliar el conjunto de tintas con otras tintas de color, tales como una tinta roja, una tinta naranja y una tinta violeta. Por ejemplo, en el documento **EP 2173826** A (HP) se divulga un conjunto de tintas que incluye una tinta roja y una tinta magenta y que muestra un volumen de gama (*gamut*) de color mejorado y un metamerismo reducido. También puede obtenerse una mejora mediante la incorporación de las denominadas tintas claras y oscuras. En el documento **US 2009033729** A (HP) se divulga un conjunto de tintas que incluye una tinta magenta clara y una tinta magenta oscura para mejorar la gama de color y reducir el metamerismo. Sin embargo, lo malo de usar un conjunto ampliado de tintas de inyección es que el proceso de impresión por inyección de tinta requiere un software de tratamiento de imágenes y una impresora de inyección de tinta más compleja.

Varios conjuntos de tintas de inyección han permitido mejorar algo el metamerismo sin que el número de tintas de inyección pase de cuatro. Por ejemplo, en el documento **US 2003106461** A (SEIKO EPSON) se divulga un conjunto de tintas de inyección acuosas en el que se combinan una tinta amarilla, una tinta magenta y una tinta cian con una tinta de inyección adicional que incluye una mezcla de un pigmento amarillo, un pigmento magenta y un pigmento cian, con el fin reducir el metamerismo.

En el documento **EP 1239011** A (SEIKO EPSON) se divulga un conjunto de tintas de inyección acuosas para reducir el metamerismo que incluye un tinta amarilla que contiene C.I. Pigment Yellow 110, una tinta magenta que contiene C.I. Pigment Red 122 y/o C.I. Pigment Red 202, y una tinta cian que contiene C.I. Pigment Blue 15:3 y/o C.I. Pigment Blue 15:4.

En el documento **EP 2623567** A (AGFA) se divulga un conjunto de tintas de inyección curables por radiación UV que consta de una tinta de inyección negra, una tinta de inyección cian y dos tintas de inyección (A) y (B), opcionalmente complementadas por una tinta blanca y/o una tinta incolora, en el que la tinta de inyección (A) tiene un ángulo de matiz H* de entre 70 y 85 y una saturación C* de entre 30 y 80, la tinta de inyección (B) tiene un ángulo de matiz H* de entre 20 y 40 y una saturación C* de entre 30 y 80, y las coordenadas CIE L* a* b* se determinaron sobre papel blanco recubierto con polietileno para un observador 2° bajo una fuente de luz D50.

En el documento **EP 2865528** A (AGFA) se divulga un conjunto de tintas de inyección acuosas para la fabricación de superficies decorativas, en el que este conjunto consta de a) una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo, c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 o un cristal mixto del mismo y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, con la condición de que las tintas de inyección acuosas no incluyan un aglutinante de látex polimérico.

Por lo tanto, sigue habiendo necesidad de conjuntos de tintas de inyección acuosas mejorados y procedimientos de impresión por inyección de tinta con ellos para fabricar superficies decorativas que no requieran una impresora de inyección de tinta y un software de tratamiento de imágenes complicados para utilizar un conjunto ampliado de tintas de inyección con el fin de obtener una reproducción fiel de colores de madera con el mínimo metamerismo

Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención se han realizado mediante un conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas tal y como se define en la reivindicación 1.

Se descubrió que la selección específica de C.I. Pigment Yellow 150 o de un cristal mixto del mismo como pigmento en la tinta de inyección acuosa amarilla y su combinación con una tinta de inyección acuosa roja específica que contiene un pigmento rojo seleccionado del grupo formado por C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 176 y cristales mixtos de los mismos para obtener un conjunto de tintas de inyección CRYK preveía un mejor metamerismo.

Otra ventaja importante de la invención es que el conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas presentaba una gran fiabilidad de impresión y permitía obtener una gran productividad, las cuales son imprescindibles en un entorno manufacturero.

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

Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 se muestra una sección transversal de una realización de un panel decorativo (1) que incluye, en el orden indicado, una capa protectora (2), una capa exterior receptora de tinta (3), una capa interior receptora de tinta (4), una capa central (5) con una lengüeta (8) y una ranura (9) y una capa compensadora (7), en la que las capas receptoras de tinta incluyen una imagen de color aplicada por chorro y secada (6).

Descripción detallada

Definiciones

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_6.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C_2 a C_6.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C_2 a C_6.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C_1 a C_6.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C_1 a C_6 que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un anillo pentagonal o hexagonal sustituido por uno, dos o tres átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno, átomos de azufre, átomos de selenio o combinaciones de los mismos.

El término “sustituido”, en p.ej. un grupo alquilo sustituido, significa que el grupo alquilo puede ser sustituido por otros átomos que los que suelen estar presentes en tal grupo, es decir carbono y hidrógeno. Por ejemplo, un grupo alquilo sustituido puede incluir un átomo de halógeno o un grupo tiol. Un grupo alquilo no sustituido contiene sólo átomos de carbono y átomos de hidrógeno.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo aralquilo sustituido, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido,

sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO_2.

Conjuntos de tintas de inyección acuosas pigmentadas

Un conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la presente invención comprende: a) opcionalmente una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre, preferiblemente un pigmento de β-ftalocianina de cobre, b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 176 y cristales mixtos de los mismos, c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 o un cristal mixto del mismo y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, en el que las tintas de inyección acuosas contienen un tensioactivo. A menudo no es necesario utilizar ninguna tinta de inyección acuosa cian para imprimir motivos de madera; sin embargo, en el conjunto de tintas de inyección acuosas preferiblemente hay presente una tinta de inyección acuosa cian, ya que esto permite la impresión de motivos distintos a la madera, tales como un motivo de fantasía o un logotipo de empresa que contenga un color azul.

En una realización más preferida, el conjunto de tintas de inyección acuosas consta de la tinta de inyección acuosa cian, la tinta de inyección acuosa roja, la tinta de inyección acuosa amarilla y la tinta de inyección acuosa negra. La ventaja de usar tal conjunto de tintas de inyección es principalmente un beneficio económico. Al emplearse únicamente las cuatro tintas de inyección específicas, puede elaborarse y utilizarse un dispositivo de impresión por inyección de tinta menos caro y, por consiguiente, también se consigue un mantenimiento más barato, si bien todavía se logra una excelente reproducción de las imágenes de color del motivo de madera.

Además de pigmentos de color específicos, las tintas de inyección también contienen un tensioactivo, preferiblemente un tensioactivo fluorado. El tensioactivo prevé la extensión sobre el papel decorativo, lo cual también mejora indirectamente el metamerismo. En una realización preferida del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas, las tintas de inyección acuosas pigmentadas tienen una tensión superficial estática a 25°C de entre 19,0 mN·m y 27·0 mN.m para obtener una buena difusión sobre el papel decorativo.

El ángulo de matiz H* de una tinta de inyección roja se encuentra normalmente en el rango de 15° a 65°. Para obtener una buena reproducción de imágenes de color de madera, el ángulo de matiz H* de una tinta de inyección roja en la presente invención se encuentra preferiblemente entre 15° y 50°, más preferiblemente entre 20° y 40°. En una realización preferida del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas, el pigmento rojo es C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo.

El ángulo de matiz de una tinta de inyección amarilla se encuentra normalmente en el rango de 75° a 110°. Para obtener una buena reproducción de imágenes de color de madera, el ángulo de matiz H* de una tinta de inyección amarilla en la presente invención se encuentra preferiblemente entre 80°y 105°, más preferiblemente entre 85°y 95°. En una realización preferida del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas, el ángulo de matiz H* de la tinta de inyección acuosa amarilla es superior a 85°, más preferiblemente entre 86° y 98° y lo más preferiblemente entre 87° y 95°.

Las tintas de inyección acuosas pigmentadas del conjunto de tintas también deberían tener preferiblemente una saturación C* de al menos más de 50.

En una realización preferida del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas, todas las tintas de inyección acuosas pigmentadas tienen una concentración de pigmento de al menos un 2,0% en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de las tintas de inyección acuosas pigmentadas. Con una concentración de pigmento de al menos un 2,0% en peso, más preferiblemente de al menos un 2,2% en peso, pueden producirse motivos de madera con colores muy oscuros sin aplicar demasiada tinta de inyección, lo cual puede tener como resultado una menor adhesión de la capa protectora a la capa decorativa. La aplicación de la tinta de inyección se limita preferiblemente a un peso en seco de no más de 5,0 g/m^2, más preferiblemente de no más de 4,0 g/m^2, o incluso de 3,0 g/m^2. Una mayor cantidad puede dar lugar a deslaminación, es decir, a problemas de adhesión, puesto que la capa de tinta actúa como una capa barrera al vapor de agua generado por la reticulación de la resina termocurable.

La concentración de pigmento en todas las tintas de inyección acuosas se encuentra preferiblemente entre el 2,2% en peso y el 6,0% en peso, estando el % en peso basado en el peso total de la tinta. Una mayor concentración de pigmento tiende a limitar el número de colores que pueden producirse y aumenta la granulosidad.

Procedimientos de impresión por inyección de tinta

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta para fabricar paneles decorativos según una realización preferida de la invención comprende las etapas de:

a) proporcionar un sustrato de papel que incluye una o más capas receptoras de tinta,

b) aplicar por chorro una imagen de color con una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas anteriormente mencionado sobre el sustrato de papel que incluye una o más capas receptoras de tinta, y

c) secar la imagen de color aplicada por chorro.

La aplicación de capas receptoras de tinta sobre el sustrato de papel permite conseguir una calidad de imagen deseada sin necesidad de un aglutinante de látex polimérico en las tintas de inyección acuosas. Normalmente, la presencia de un aglutinante de látex polimérico reduce la adhesión de la capa protectora a la capa decorativa. En una realización preferida, no hay presente ningún aglutinante de látex polimérico en una o más de las tintas de inyección pigmentadas acuosas; preferiblemente, ninguna de las tintas de inyección acuosas pigmentadas contiene un aglutinante de látex polimérico.

Aunque la impresión por inyección de tinta de una sola pasada permite lograr una gran productividad, aunque con un gran coste de inversión en la impresora de inyección de tinta, el procedimiento de impresión por inyección de tinta se realiza preferiblemente en modo de múltiples pasadas. Cuando la aplicación por chorro de la imagen en color por parte de los cabezales de impresión por inyección de tinta se realiza en 2, 3, 4 o más pasadas, la presencia de boquillas estropeadas puede enmascararse hasta tal punto que ya no se aprecie que una boquilla no está expulsando tinta de inyección; esto normalmente es inmediatamente apreciable en un proceso de impresión por inyección de tinta de una sola pasada, lo cual da lugar a la generación de una cantidad importante de residuos y a penalizaciones económicas.

En los paneles decorativos a menudo se utiliza un motivo de madera que tiene nervaduras de madera como imagen en color. Se observó que se obtiene una mejor calidad de imagen cuando la impresión por inyección de tinta se realiza de una manera tal que las nervaduras de madera en la imagen en color se extienden en una dirección que corresponde sustancialmente a la dirección de impresión por inyección de tinta. Para un proceso de impresión por inyección de tinta de una sola pasada, la dirección de impresión por inyección de tinta es la dirección de transporte del sustrato de papel, una o más capas receptoras de tinta incluidas. En un proceso de impresión por inyección de tinta de múltiples pasadas, la dirección de impresión por inyección de tinta es la dirección de barrido de los cabezales de impresión.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato de papel incluye múltiples capas receptoras de tinta y una capa receptora de tinta más exterior que no contiene ningún pigmento inorgánico o una cantidad de pigmento orgánico inferior a la de las una o más capas receptoras de tinta situadas entre el sustrato de papel y la capa receptora de tinta más exterior. La ventaja es que se mejora la fiabilidad de impresión. Para lograr un secado rápido, las capas receptoras de tinta contienen grandes cantidades de pigmentos inorgánicos, tales como sílice pirógena, lo cual puede crear problemas de polvo debido al transporte del sustrato de papel en la impresora de inyección de tinta, especialmente en una pasada de impresión por inyección de tinta de una sola pasada, en la que se emplean velocidades muy elevadas para transportar el sustrato de papel debajo de los cabezales de impresión. Este problema de polvo se reduce con una capa receptora de tinta más exterior que no contenga nada, o solo contenga una pequeña cantidad, de pigmentos inorgánicos.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, el sustrato de papel es un sustrato de papel de color, más preferiblemente un sustrato de papel teñido en la masa. Gracias al uso de un sustrato de papel de color se reduce la cantidad de tinta de inyección necesaria para formar la imagen de color.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, las una o más capas receptoras de tinta incluyen un pigmento inorgánico seleccionado del grupo que consta de hidratos de alúmina, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, silicatos de aluminio y sílices. Estos pigmentos inorgánicos prevén un secado rápido y una gran calidad de imagen.

En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, las una o más capas receptoras de tinta contienen un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que consta de alcohol polivinílico, un copolímero de alcohol vinílico o un alcohol polivinílico modificado. Estos aglutinantes poliméricos son altamente hidrófilos y permiten una rápida penetración de los líquidos en las tintas de inyección acuosas, lo que, de nuevo, mejora el secado y da una gran calidad de imagen.

Para obtener una buena capacidad de eyección y una rápida impresión por inyección de tinta, la viscosidad de las una o más tintas de inyección acuosas a una temperatura de 32°C es preferiblemente inferior a 15 mPa·s y lo más preferiblemente entre 5 y 12 mPa·s, en ambos casos a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s^{-1}. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70°C, más preferiblemente entre 20 y 40°C y lo más preferiblemente entre 25 y 35°C. En una realización preferida del procedimiento de impresión por inyección de tinta, las una o más tintas de inyección acuosas se aplican por chorro a una temperatura de eyección de no más de 35°C.

Pigmentos de color

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

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

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

Los pigmentos para una tinta de inyección acuosa de color rojo son C.I. Pigment Red 254 y C.I. Pigment Red 176 y cristales mixtos de los mimos.

Para la tinta negra, materiales de pigmento adecuados incluyen los negros de carbón, tales como Regal™ 400R, Mogul™ L. y Elftex™ 320 de Cabot Co., o Carbon Black FW18, Special Black™ 250, Special Black™ 350, Special Black™ 550, Printex™ 25, Printex™ 35, Printex™ 55, Printex™ 90 y Printex™ 150T de DEGUSSA Co., MA8 de MITSUBISHI CHEMICAL Co., y C.I. Pigment Black 7.

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

También es posible utilizar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, la tinta de inyección incluye un pigmento de negro de carbón y al menos un pigmento seleccionado del grupo que consta de un pigmento azul, un pigmento cian, un pigmento magenta y un pigmento rojo. Se descubrió que una tinta de inyección negra de este tipo permitía una mejor y más fácil gestión del color para colores de madera.

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

El tamaño medio de partícula del pigmento en la tinta de inyección pigmentada debe ser de entre 50 nm y 300 nm. El tamaño medio de la partícula de pigmento es, preferiblemente, de entre 80 nm y 200 nm, más preferiblemente de entre 100 y 150 nm. Por debajo de un tamaño de partícula medio de 50 nm, a menudo se observa una reducción de la solidez a la luz. Por encima de un tamaño de partícula medio de 300 nm, la gama de color normalmente se reduce.

Dispersantes

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

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

- monómeros polimerizados estadísticamente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en ABBAABAB),
- monómeros polimerizados según un ordenamiento alternado (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en

ABABABAB),

- monómeros polimerizados (ahusados) en gradiente (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAABAABBABBB),
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
- copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

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

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

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

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

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

Para dispersar el C.I. Pigment Yellow 150 y cristales mixtos del mismo, el dispersante polimérico es preferiblemente un dispersante de copolímero de bloques acrílicos, puesto que se ha observado una muy buena estabilidad de la tinta con un dispersante polimérico de este tipo. Dispex™ Ultra PX 4575, de BASF, es un ejemplo disponible comercialmente.

Aglutinantes de látex polimérico

Una o más de las tintas de inyección acuosas pueden contener un aglutinante de látex polimérico, preferiblemente un látex a base de poliuretano. Se observó que los látex basados en poliuretano son menos perjudiciales para la adhesión en laminados para suelos que los aglutinantes de látex acrílico.

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

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

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

Preferiblemente, las partículas poliméricas del aglutinante de látex tienen una temperatura de transición vítrea (Tg) de 30°C o más.

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

Tensioactivos

Las tintas de inyección acuosas contienen al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección y, particularmente, en una cantidad total inferior al 0,3% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección. Dicha cantidad total se expresa como sólidos secos.

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

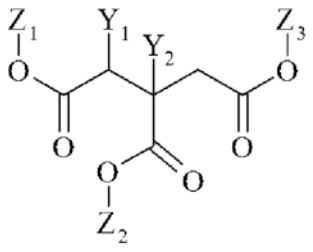
Los tensioactivos preferidos se seleccionan de entre tensioactivos de flúor, tales como hidrocarburos fluorados.

Un tensioactivo fluorado particularmente preferido es Capstone™ FS3100 de DU PONT.

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

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

M



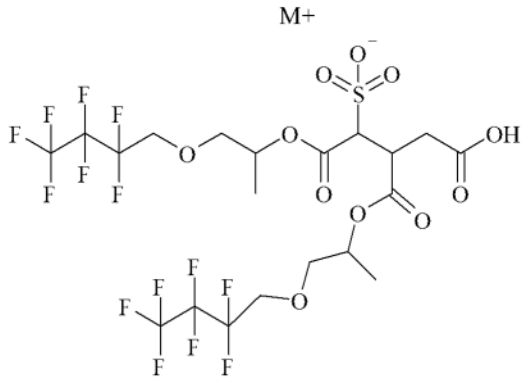
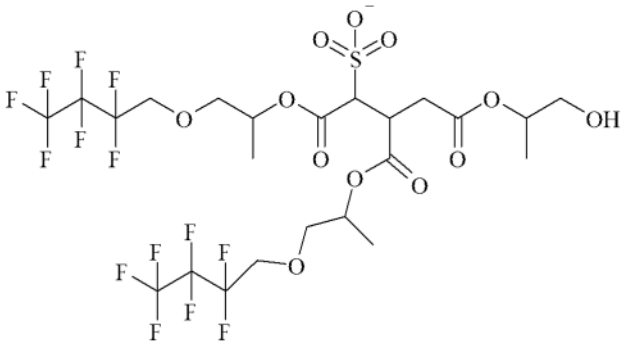
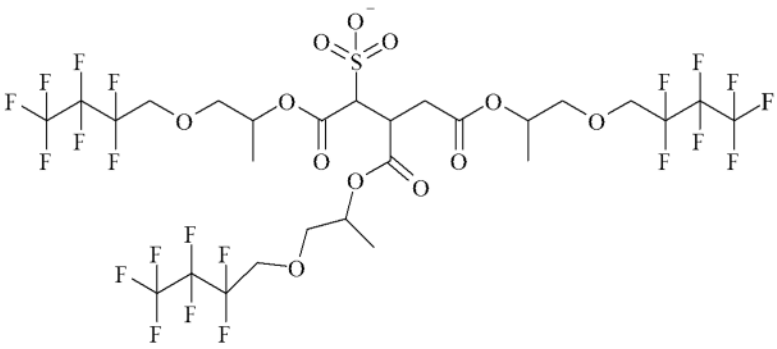
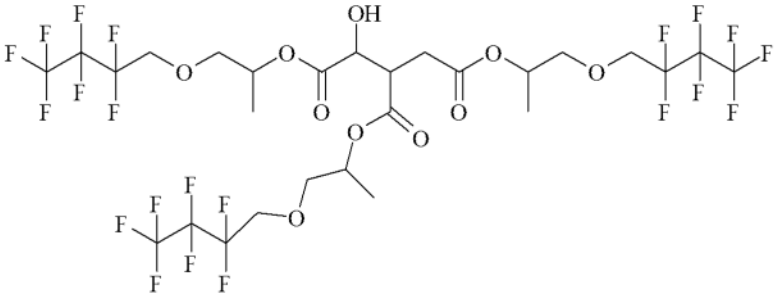
Fórmula (I),

en la que
Z_1, Z_2 y Z_3 representan, independientemente uno del otro, grupos que tienen la estructura $R(O(CR_1R_2)_c—(CR_3R_4)_d)_e—$, grupos alquilo ramificados o grupos alquilo no ramificados, con la condición de que al menos uno de Z_1, Z_2 y Z_3 represente un grupo que tiene la estructura $R(O(CR_1R_2)_c—(CR_3R_4)_d)_e—$,
los índices c y d representan, independientemente uno del otro, 0 a 10, con la condición de que c y d no representen simultáneamente 0,
e es 0 a 5,
R es un radical alquilo fluorado ramificado o no ramificado,
R1 a R4 representan, independientemente uno del otro, hidrógeno, un grupo alquilo ramificado o un grupo alquilo no ramificado,
Y1 es un grupo polar aniónico y Y2 es un átomo de hidrógeno o viceversa, y
X es un catión, preferiblemente un catión seleccionado del grupo de Na^+, Li^+, K^+ y NH_4^+.

En una realización preferida, R1 a R3 representan hidrógeno y R4 representa un grupo metilo, y más preferiblemente el grupo polar aniónico es un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo.

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

Tabla 1

FS-1	
FS-2	
FS-3	
FS-4	

Biocidas

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

Los biocidas preferidos son Proxel™ GXL, Proxel™ K y Proxel™ Ultra 5, disponibles en ARCH UK BIOCIDES, y

Bronidox™, disponible en COGNIS.

Un biocida particularmente preferido es un biocida a base de 1,2-benzisotiazolin-3-ona.

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

Humectantes

La tinta de inyección acuosa contiene preferiblemente un humectante.

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

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

Reguladores de pH

La tinta de inyección acuosa puede contener al menos un regulador de pH. Entre los reguladores de pH adecuados se incluyen NaOH, KOH, NEt_3, NH_3, HCl, HNO_3, H_2SO_4 y (poli)alcanolaminas, tales como la trietanolamina y el 2-amino-2-metil-1-propanol. Los reguladores de pH preferidos son la trietanolamina, NaOH y H_2SO_4.

Preferiblemente, el valor de pH se ajusta a un valor de entre 7,5 y 10,0, más preferiblemente de entre 8,0 y 9,0. Se ha observado que este último rango de pH se traduce en una mejor estabilidad de la tinta.

Preparación de tintas de inyección

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

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

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

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

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

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

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

En general, es deseable preparar las tintas de color en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Si la molienda de molino se preparó en un disolvente, ésta se diluye con agua y, opcionalmente, con otros disolventes en la concentración apropiada. Si se preparó en agua, la molienda de molino se diluye con agua adicional o con disolventes miscibles en agua para alcanzar en ella la concentración deseada. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular. La viscosidad también puede ajustarse utilizando polietilenglicoles de bajo peso molecular que tienen, por ejemplo, un peso molecular promedio en número de entre 200 y 800. Un ejemplo es PEG 200 de CLARIANT.

Paneles decorativos

Preferiblemente, los paneles decorativos se seleccionan del grupo que consta de paneles para cocinas, paneles para suelos, paneles para mobiliario, paneles para techos y paneles para paredes.

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

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

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

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

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

En una realización preferida, el panel decorativo es un panel antiestático de varias capas. Las técnicas para hacer que los paneles decorativos sean antiestáticos son de sobra conocidas en la técnica de las superficies decorativas, según lo demuestra el documento **EP 1567334** A (FLOORING IND).
La superficie superior del panel decorativo está dotada preferiblemente de un relieve que coincide con la imagen de color, tal como por ejemplo las vetas, grietas y nudos de madera en un grabado en madera. Las técnicas de estampado para conseguir un relieve así son muy conocidas y se divulgan en, por ejemplo, los documentos **EP 1290290** A (FLOORING IND), **US 2006144004** (UNILIN), **EP 1711353** A (FLOORING IND) y **US 2010192793** (FLOORING IND).

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

Capas centrales

La capa central está hecha preferiblemente de materiales basados en la madera, tales como tableros de partículas, aglomerado de media o de alta densidad (MDF y HDF, según sus siglas respectivas en inglés), tableros de filamentos orientados (OSB, según sus siglas en inglés) o materiales similares. Además, pueden usarse tableros de

material sintético o tableros endurecidos con agua, tales como paneles de cemento. En una realización particularmente preferida, la capa central es un tablero de aglomerado de media o de alta densidad.

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

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

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

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

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

Sustratos de papel

La capa decorativa y, preferiblemente, también la capa protectora y la capa compensadora, si está presente, incluyen papel como sustrato.

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

Preferiblemente, las láminas de papel tienen una porosidad de entre 8 y 20 s según el método de Gurley (DIN 53120). Tal porosidad permite impregnar fácilmente hasta una lámina pesada de más de 150 g/m^2 con una cantidad relativamente grande de resina.
En el documento **US 6709764** (ARJO WIGGINS) también se divulgan láminas de papel adecuadas que tienen una gran porosidad y su proceso de fabricación.

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

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

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

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

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

Capas receptoras de tinta

Para mejorar la calidad de imagen, sobre el sustrato de papel de la capa decorativa hay presentes una o más capas receptoras de tinta.

Las una o más capas receptoras de tinta pueden ser una capa receptora de tinta basada únicamente en un polímero, pero preferiblemente contienen un pigmento inorgánico y un aglutinante polimérico. El pigmento inorgánico puede ser un solo tipo de pigmento inorgánico o una pluralidad de pigmentos inorgánicos diferentes. El aglutinante polimérico puede ser un único tipo de aglutinante polimérico o una pluralidad de aglutinantes poliméricos distintos.

En una realización preferida, las una o más capas receptoras de tinta tienen un peso seco total de entre 2,0 g/m^2 y 10,0 g/m^2, más preferiblemente de entre 3,0 y 6,0 g/m^2.

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

En una realización particularmente preferida, las una o más capas receptoras de tinta incluyen un aglutinante polimérico, preferiblemente un aglutinante polimérico soluble en agua (> 1 g/l de agua) que tiene un grupo hidroxilo como unidad estructural hidrófila, por ejemplo alcohol polivinílico.

Un polímero preferido para las una o más capas receptoras de tinta es un alcohol polivinílico (PVA, según sus siglas en inglés), un copolímero de alcohol vinílico o un alcohol polivinílico modificado. El alcohol polivinílico modificado puede ser un alcohol polivinílico de tipo catiónico, tales como los tipos de alcohol polivinílico catiónico de Kuraray, como el POVAL C506 y el POVAL C118 de Nippon Gohsei.

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

El pigmento inorgánico se selecciona preferiblemente del grupo que consta de hidratos de alúmina, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, silicatos de aluminio y sílices.

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

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

Entre los tipos útiles de óxido de aluminio (alúmina) catiónico se encuentran los tipos de estructura α-Al_2O_3, tales como el NORTON E700, comercializado por Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc, y los tipos de estructura γ-Al_2O_3, tales como el ALUMINUM OXID C de Degussa.

Otros pigmentos inorgánicos útiles incluyen trihidróxidos de aluminio, tales como la bayerita, o α-$Al(OH)_3$, como el PLURAL BT, comercializado por Sasol, y la gibbsita, o γ-$Al(OH)_3$, como las calidades MARTINAL y las calidades MARTIFIN de Martinswerk GmbH, las calidades MICRAL de la empresa JMHuber y las calidades HIGILITE de Showa Denka K.K..

Otro tipo preferido de pigmento inorgánico es la sílice, que puede emplearse tal cual, en su forma aniónica o tras una modificación catiónica. La sílice puede escogerse de entre distintos tipos, tales como la sílice cristalina, la sílice amorfa, la sílice precipitada, la sílice pirogénica, el gel de sílice, la sílice esférica y la sílice no esférica. La sílice puede contener pequeñas cantidades de óxidos metálicos pertenecientes al grupo Al, Zr o Ti. Entre los tipos útiles se encuentran el AEROSIL OX50 (superficie específica BET: 50 ± 15 m^2/g; tamaño medio de partícula primaria: 40 nm; contenido de SiO_2: > 99,8%; contenido de Al_2O_3: < 0,08%), el AEROSIL MOX170 (superficie específica BET: 170 m^2/g; tamaño medio de partícula primaria: 15 nm; contenido de SiO_2: > 98,3%; contenido de Al_2O_3: 0,3-1,3%), el AEROSIL MOX80 (superficie específica BET: 80 ± 20 m^2/g; tamaño medio de partícula primaria: 30 nm; contenido de SiO_2: > 98,3%; contenido de Al_2O_3: 0,3-1,3%) u otras calidades AEROSIL hidrófilas comercializadas por Degussa-Hüls AG, que pueden dar lugar a dispersiones acuosas con un tamaño medio de partícula reducido (< 500 nm).

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

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

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

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

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

Las una o más capas receptoras de tinta pueden incluir otros aditivos, tales como colorantes, tensioactivos, biocidas, agentes antiestáticos, partículas duras para mejorar la resistencia al desgaste, elastómeros, absorbentes de rayos UV, disolventes orgánicos, plastificantes, estabilizadores frente a la acción de la luz, reguladores del pH, agentes antiestáticos, agentes blanqueadores, agentes mateantes y aditivos por el estilo.

Las una o más capas receptoras de tinta pueden constar de una sola capa o de dos, tres o más capas, que incluso pueden tener composiciones diferentes.

Las una o más capas receptoras de tinta pueden aplicarse sobre el soporte mediante una técnica de recubrimiento convencional como el recubrimiento por inmersión, el recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por extrusión, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento en cascada y el recubrimiento por cortina.

Alternativamente, las una o más capas receptoras de tinta también pueden aplicarse mediante una técnica de impresión tal como la impresión flexográfica, la serigrafía y la impresión por inyección de tinta. La impresora de inyección de tinta emplea preferiblemente cabezales de impresión de chorro por válvula.

Resinas termocurables

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

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

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

La resina de melamina-formaldehído tiene preferiblemente una proporción de formaldehído a melamina de 1,4 a 2. Tal resina basada en la melamina es una resina que se policondensa al exponerse a calor durante una operación de prensado. El producto secundario de la reacción de policondensación es agua. Es especialmente con estos tipos de resinas termocurables, concretamente las que generan agua como producto secundario, con los que la presente invención es de particular interés. El agua generada, así como cualquier resto de agua que quede en la resina termocurable antes del prensado, debe abandonar en su mayor parte la capa de resina que se está endureciendo antes de que quede atrapada y dé lugar a una pérdida de transparencia en la capa endurecida. La capa de tinta disponible puede dificultar la difusión de las burbujas de vapor hacia la superficie, lo cual crearía problemas de adhesión.

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

El papel preferiblemente está dotado de una cantidad de resina termocurable tal que al menos el núcleo de papel se sature de resina. Tal saturación puede alcanzarse cuando se proporcione una cantidad de resina correspondiente a al menos 1,5 o a al menos 2 veces el gramaje del papel.
Preferiblemente, la resina aplicada sobre dicho papel está en un estado denominado estado B. Tal estado B existe cuando la resina termocurable todavía no se ha reticulado completamente.

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

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

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

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

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

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

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

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

Capas decorativas

La capa decorativa incluye un papel impregnado de resina termocurable y una imagen de color impresa sobre el mismo por inyección de tinta. En el panel decorativo ensamblado, la imagen de color se encuentra situado sobre el papel impregnado de resina en la cara opuesta a la cara enfrentada a la capa central.

Un panel decorativo, tal como un panel para suelos, tiene preferiblemente una capa decorativa en una cara de la capa central y una capa compensadora en la otra cara de la capa central. No obstante, se puede aplicar una capa

decorativa en ambas caras de la capa central. Esto es especialmente deseable en el caso de paneles laminados para mobiliario. En un caso así, también se aplica preferiblemente una capa protectora sobre ambas capas decorativas que hay presentes en ambas caras de la capa central.

Se obtiene una imagen de color aplicando por chorro y secando una o más tintas de inyección acuosas de un conjunto de tintas de inyección acuosas sobre las una o más capas receptoras de tinta.

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

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

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

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

Capas protectoras

Después de la impresión se aplica una capa protectora sobre la imagen de color impresa, por ejemplo, a modo de revestimiento superior (*overlay*), es decir un soporte dotado de resina, o un recubrimiento líquido, preferiblemente mientras se esté extendiendo la capa decorativa sobre la capa central, ya sea sin apretar o conectada o adherida ya a la misma.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Si la capa protectora incluye un papel como lámina de soporte para la resina termocurable, entonces las partículas

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

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

Se prefieren partículas duras que tengan un tamaño medio de partícula de entre 1 y 200 µm. Preferiblemente se aplica una cantidad de entre 1 y 40 g/m^2 de tales partículas sobre la imagen impresa. Una cantidad inferior a 20 g/m^2 puede bastar para calidades más bajas.

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

Preferiblemente, la etapa de proporcionar la capa protectora de resina termocurable sobre la imagen impresa conlleva un tratamiento en prensa. Preferiblemente, en el tratamiento en prensa se aplica una temperatura superior a 150°C, más preferiblemente, de entre 180 y 220°C, y una presión de más de 20 bar, más preferiblemente, de entre 35 y 40 bar.

En una realización muy preferida, el panel decorativo se fabrica mediante dos tratamientos en prensa porque dan lugar a una resistencia a la abrasión extremadamente elevada. De hecho, durante el primer tratamiento en prensa, las capas inmediatamente subyacentes a la capa protectora resistente al desgaste se curan sustancial o completamente. Por lo tanto, se evita que las partículas duras comprendidas en la capa protectora resistente al desgaste sean empujadas hacia abajo en relación con la zona superior del panel para suelos, al interior de la imagen de color o debajo de la imagen de color, y éstas permanecen en la zona donde son más eficaces, concreta y esencialmente, encima de la imagen de color. Esto permite alcanzar un punto de desgaste inicial según el ensayo de Taber definido en la norma EN 13329 de más de 10000 tandas, mientras que en un tratamiento en prensa de capas de la misma composición sólo se llegó a poco más de 4000 tandas. Resulta evidente que el uso de dos tratamientos en prensa tal y como se ha definido anteriormente da lugar a un uso más eficaz de las partículas duras disponibles. Una ventaja alternativa del uso de al menos dos tratamientos en prensa reside en el hecho de que, si el producto se prensa dos veces, se puede obtener una tasa de desgaste similar a la del caso en el que se utiliza un solo tratamiento en prensa utilizando menos partículas duras. La disminución de la cantidad de partículas duras es interesante, puesto que las partículas duras tienden a reducir la transparencia de la capa protectora resistente al desgaste, lo cual no es deseable. También resulta posible trabajar con partículas duras de diámetro más pequeño, por ejemplo, partículas que tengan un diámetro medio de partícula de 15 µm o menos, o incluso de 5 µm o menos.

Capas compensadoras

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

Tal y como ya se ha explicado en el caso de un panel para mobiliario, las una o más capas compensadoras pueden ser una capa decorativa complementada opcionalmente por una capa protectora.

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

Procedimientos de fabricación de paneles decorativos

Un procedimiento de fabricación de un panel decorativo incluye el procedimiento de impresión por inyección de tinta anteriormente descrito.

En una realización preferida del procedimiento de fabricación de paneles decorativos, la capa decorativa impregnada

de resina se prensa en caliente entre una capa central y una capa protectora y se corta para obtener un panel decorativo seleccionado del grupo que consta de paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.

En una realización preferida del procedimiento de fabricación de paneles decorativos, el panel decorativo incluye una lengüeta y una ranura con las que puede obtenerse una unión mecánica sin pegamento entre paneles decorativos.

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

En una realización preferida, una capa protectora que contiene una resina termocurable se aplica sobre la imagen de color impresa por inyección de tinta, en la que la resina termocurable puede ser una resina termocurable de color para reducir la cantidad de tinta de inyección que hay que imprimir.

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

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

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

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

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

Dispositivos de impresión por inyección de tinta

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

Un cabezal de impresión preferido para el sistema de impresión por inyección de tinta es un cabezal piezoeléctrico. La impresión por inyección de tinta piezoeléctrica se basa en el movimiento de un transductor cerámico

piezoeléctrico al aplicarle tensión. Al aplicar tensión, la forma del transductor cerámico piezoeléctrico del cabezal de impresión cambia y forma una cavidad que posteriormente se rellena con tinta. Cuando la tensión vuelve a desconectarse, la cerámica se expande y recupera su forma original eyectando una gota de tinta desde el cabezal de impresión. No obstante, el procedimiento de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica. Pueden emplearse otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo.

En un proceso de impresión por inyección de tinta de múltiples pasadas, el cabezal de impresión por inyección de tinta se desplaza hacia atrás y hacia delante en una dirección transversal, a través de la superficie receptora de tinta en movimiento. En algunos casos, 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 del sustrato se transporta bajo los cabezales de impresión por inyección de tinta.

EJEMPLOS

Materiales

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

PB15:3 es una abreviatura empleada para Hostaperm™ B4G-KR, un pigmento C.I. Pigment Blue 15:3 de CLARIANT.
PR254 es la abreviatura para C.I. Pigment Red 254, para el cual se usó Irgazin™ DPP Red BTR de Ciba Specialty Chemicals.
PY150 es una abreviatura empleada para Fanchon™ Yellow 150:B022, un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 de SUN CHEMICAL.
PY151 es una abreviatura empleada para INK JET H4G LV 3853, un pigmento C.I. Pigment Yellow 151 de CLARIANT.
PBL7 es una abreviatura empleada para Printex™ 90, un pigmento de negro de carbón de EVONIK.
Edaplan es una abreviatura empleada para Edaplan™ 482, un dispersante polimérico de MUNZING.
Dispex es una abreviatura empleada para el dispersante basado en copolímero de bloque acrílico disponible bajo el nombre Dispex™ Ultra PX 4575 (solución acuosa al 40%) de BASF.
PEG 200 es un polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 200 de CLARIANT.
TEA es trietanolamina.
Proxel es una abreviatura empleada para una solución acuosa al 5% de 1,2-benzisotiazolin-3-ona, disponible bajo el nombre Proxel™ K de YDS CHEMICALS NV.
TIVIDA™ FL2500 es una solución al 30-35% de un tensioactivo fluorado aniónico en 1-metoxi-2-propanol de MERCK.
MPK9653 es un papel decorativo, disponible bajo el nombre Technocell™ Premium MPK9653-100 de FELIX SCHOELLER GROUP.
MPK9669 es un papel decorativo, disponible bajo el nombre Technocell™ Standard MPK9669-095 de FELIX SCHOELLER GROUP.
GRAVYEL es una abreviatura empleada para la finta de rotograbado Arcolor™ Yellow disponible en ARCOLOR.

Métodos de medición

1. Parámetros CIELAB

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

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

2. Índice de metamerismo MI

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

saturación C* se utilizan para describir un cierto color con más detalle, donde:

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

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

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

El Modelo de Diferencia de Color CIE 1994 aportó un cálculo mejorado de la diferencia de color gracias a la inclusión de algunos factores de ponderación. La diferencia de color medida bajo el nuevo modelo viene indicada por ΔE94.

$$\Delta E^*_{94} = \sqrt{\left(\frac{\Delta L^*}{K_L}\right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*}{1 + K_1 C^*_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*}{1 + K_2 C^*_1}\right)^2}$$ Ecuación 4,

en la que:

$$\Delta L^* = L^*_1 - L^*_2, \quad C^*_1 = \sqrt{a^{*2}_1 + b^{*2}_1}, \quad C^*_2 = \sqrt{a^{*2}_2 + b^{*2}_2}, \quad \Delta C^* = C^*_1 - C^*_2,$$
$$\Delta a^* = a^*_1 - a^*_2, \Delta b^* = b^*_1 - b^*_2 \text{ y}$$
$$\Delta H^* = \sqrt{\Delta E^{*2} - \Delta L^{*2} - \Delta C^{*2}} = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} - \Delta C^{*2}}$$

y en la que los factores de ponderación dependen de la aplicación. Para aplicaciones de decoración: K_L=1, K_1=0,045 y K_2=0,015.

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

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

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

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

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

El índice de metamerismo para los 2 materiales fue definido como tres veces la desviación estándar de ΔE*94. Cuanto menor sea el índice de metamerismo, menor diferencia de color se verá entre los 2 materiales cuando se comparen entre sí mientras se cambia la fuente de luz dentro del conjunto seleccionado de 19 fuentes de luz.

3. Tensión superficial

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

4. Viscosidad

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

5. Tamaño de partícula medio

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

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

6. Estabilidad de tinta

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

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

7. Solidez a la luz

La solidez a la luz se determinó como el cambio de matiz de color ΔE94* entre una muestra de impresión medido una hora después de imprimir y la misma impresión tras una exposición de 12 días de duración a una luz de xenón en un dispositivo de envejecimiento Atlas Xenotest™ 150S a una irradiancia de 300-800 nm a 1250 W/m^2 realizada en interiores detrás de un vidrio para ventanas.

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

8. Escala de Lana Azul (*Blue Wool Scale*)

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

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

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

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

9. Fiabilidad de aplicación por chorro

La fiabilidad de aplicación por chorro se comprobó utilizando un cabezal de impresión por inyección de tinta Ricoh Gen5 apto para tintas de inyección acuosas. Todos los ensayos se llevaron a cabo a 32°C, 38 KHz, 1 DPD y 6 m/s. A continuación, se realizó una evaluación según los criterios indicados en la Tabla 2, que son boquillas estropeadas al inicio de la impresión, boquillas estropeadas tras 10 minutos y número de eyecciones laterales de tinta (*side shooters*).

Tabla 2

Evaluación	Boquillas estropeadas	Aumento de boquillas estropeadas	Eyecciones laterales de tinta
Excelente	<10	0-5	<15
Muy buena	10-20	6-15	15-25
Buena	20-30	15-25	25-45
Mala	30-50	25-30	45-65
Inaceptable	>50	>30	>65

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra un conjunto de tintas de inyección acuosas que es adecuado para imprimir imágenes de color para suelos laminados y que tiene una fiabilidad suficiente para la impresión por inyección de tinta industrial.

Preparación de conjuntos de tintas de inyección

Para cada tinta de inyección se preparó de la misma manera una dispersión de pigmento acuosa concentrada mezclando una composición según la Tabla 3: se mezclaron 6 g de polvo de pigmento, 6 g del dispersante activo y 0,16 g de Proxel en 31,6 g de agua y se introdujeron en un recipiente en plástico de 100 ml. El recipiente se llenó con 160 g de perlas de zirconia estabilizado con itrio de 3 mm de diámetro ("high wear resistant zirconia grinding media" de Tosoh). El recipiente se cerró herméticamente y se dejó sobre unos cilindros giratorios durante 7 días. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión de pigmento acuosa concentrada DIS-1 sirvió como base para la preparación de las tintas de inyección.

Tabla 3

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

Cada una de las tintas de inyección C, R, Y1, Y2 y K se preparó de la misma manera diluyendo la dispersión de pigmento concentrada correspondiente con los otros ingredientes de tinta según la Tabla 4, estando los valores expresados en % en peso con respecto al peso total de la tinta. El componente TEA se usó para obtener un pH entre 8 y 9, mientras que se usó PEG200 para obtener una viscosidad deseada de alrededor de 10 mPa·s. Se añadió agua para completar la tinta hasta obtener la concentración de pigmento deseada. El conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas comparativo es CRY1K, mientras que el conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas de la invención es CRY2K. Para cada tinta de inyección se determinaron la viscosidad, la tensión superficial y el tamaño medio de partícula, y los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

% en peso del ingrediente de tinta	C	R	Y1	Y2	K
PB15:3	2,20	---	---	---	---
PR254	---	2,70	---	---	---
PY151	---	---	3,85	---	---
PY150	---	---	---	3,85	---
PBL7	---	---	---	---	3,00
Edaplan	2,20	2,70	3,85	---	3,00
Dispex	---	---	---	3,85	---
Proxel	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
1,2-hexanodiol	3,00	3,00	2,50	2,50	3,00
Glicerol	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
PEG200	33,00	33,00	28,00	24,00	33,00
Trietanolamina	0,30	0,17	0,35	0,31	0,25
TIVIDA™ FL2500	0,32	0,38	0,31	0,31	0,30
Agua	38,76	37,83	40,92	44,96	37,23
Viscosidad a 32°C (mPa.s)	9	10	10	9	10
Tensión superficial (mN/m)	21	22	22	20	21
Tamaño medio de partícula (nm)	138	154	206	154	121
L*	63,3	58,9	92,0	89,8	27,3
a*	-35,5	66,2	-11,9	-3,8	1,7
b*	-46,2	28,7	64,6	71,6	2,5
Saturación C*	58,3	72,2	65,7	71,7	3,0
Ángulo de matiz H*	232,5	23,4	100,4	93,0	55,8

Evaluación y resultados

Fiabilidad de la aplicación por chorro

La fiabilidad de aplicación por chorro de la tinta de inyección amarilla Y2 y de la tinta de inyección cian C se comparó después de desgasificar las tintas de inyección. En la Tabla 5 se muestran los resultados.

Tabla 5

Criterio	Tinta de inyección C	Tinta de inyección Y2
Boquillas estropeadas al inicio	2	2
Boquillas estropeadas tras 10 minutos	4	2
Número de eyecciones laterales de tinta tras 10 minutos	14	11

Debería resultar evidente gracias a la Tabla 5 que ambas tintas de inyección presentan una excelente fiabilidad de aplicación por chorro.

Estabilidad de la tinta

La estabilidad de la tinta se comprobó comparando el tamaño medio de partícula y la viscosidad tras un tratamiento térmico de 1 semana a 60°C y para las tintas de inyección de color amarillo Y1 y Y2 también tras un tratamiento térmico de 1 semana a 80°C. En la Tabla 6 se muestran los resultados.

Tabla 6

Tinta de inyección	**Pigmento**	**Aumento en % tras 1 semana a 60°C**	
		Tamaño medio de partícula	**Viscosidad a 32°C**
C	PB15:3	0%	0%
R	PR254	1%	0%
Y1	PY151	22%	0%
Y2	PY150	0%	0%
K	PBL7	0%	0%
		Aumento en % tras 1 semana a 80°C	
		Tamaño medio de partícula	**Viscosidad a 32°C**
Y1	PY151	103%	13%
Y2	PY150	0%	0%

En la Tabla 6 puede observarse que las tintas de inyección que contienen la tinta de inyección de color amarillo Y2 que contiene PY150 tienen mejor estabilidad de tinta en comparación con la tinta de inyección de color amarillo Y1 que contiene PY151. Junto con las tintas de inyección C, R y K, que también presentan una buena estabilidad de tinta, se proporciona un conjunto de tintas de inyección CRY2K para una impresión fiable en un entorno industrial.

Solidez a la luz

Dos papeles decorativos MPK9653 y MPK9669 diferentes se recubrieron con las tintas de inyección de color amarillo Y1 y Y2 y una tinta amarilla de rotograbado GRAVYEL, que suelen utilizarse en la industria de laminados para suelos, hasta un espesor de capa húmedo de 10 µm mediante un aplicador de barra. Antes de llevarse a cabo el ensayo de solidez a la luz, los recubrimientos se secaron al aire durante 24 horas. En la Tabla 7 se muestran los resultados de solidez a la luz.

Tabla 7

Muestra	**Valor ΔE94* para el sustrato**	
	MPK9653	**MPK9669**
Y1	0,12	0,14
Y2	0,06	0,07
GRAVYEL	0,28	0,24

En la tabla 7 puede observarse que todas las muestras presentan una excelente solidez a la luz.

También se comprobó la solidez a la luz de las tintas de inyección de color amarillo Y2 que contenían C.I. Pigment Yellow 150 utilizando la escala de lana azul, que es el ensayo de referencia que se utiliza normalmente en la industria de los laminados para suelos a la hora de determinar la solidez a la luz. La muestra obtuvo una puntuación de 8 en la escala de lana azul y cumple, por tanto, con las expectativas de la industria de los laminados para suelos, ya que se requiere obtener una puntuación mínima de 6 en dicha escala.

Metamerismo

Dos papeles decorativos MPK9653 y MPK9669 diferentes se recubrieron con las tintas de inyección de color amarillo Y1 y Y2 y una tinta amarilla de rotograbado GRAVYEL hasta un espesor de capa húmedo de 10 µm mediante un aplicador de barra. Los recubrimientos se secaron al aire durante 24 horas.

Las muestras recubiertas con la tinta amarilla de rotograbado GRAVYEL se tomaron como los materiales de referencia para las tintas de inyección de color amarillo Y1 e Y2 con las que se habían recubierto los correspondientes papeles decorativos. Luego se determinó el índice de metamerismo (MI) para todas las muestras. El resultado se ha representado en la Tabla 8 como una proporción entre el índice de metamerismo de la tinta de inyección de color amarillo Y1 y el índice de metamerismo de la tinta de inyección de color amarillo Y2.

Tabla 8

Papel decorativo	Proporción de MI(Y1) a MI(Y2)
MPK9653	1,13
MPK9669	1,39

Resulta inmediatamente evidente gracias a la Tabla 8 que la tinta de inyección de color amarillo Y2 tiene un efecto de metamerismo mejorado en comparación con la tinta de inyección de color amarillo Y1, ya que la proporción entre MI(Y1) y MI(Y2) es mayor que 1. El conjunto de tintas de inyección CRY2K también tiene intrínsicamente un efecto de metamerismo mejorado en comparación con el conjunto de tintas de inyección CRY1K.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la fabricación de paneles decorativos.

Fabricación de paneles decorativos

Se obtuvo una capa decorativa imprimiendo un patrón de madera decorativo sobre un papel decorativo MPK9653 utilizando el conjunto de tintas de inyección CRY2K en la Tabla 4 y una impresora Jeti^{TM} Tauro de AGFA GRAPHICS dotada de cabezales de impresión Ricoh Gen5 a una temperatura de cabezal de 32°C. El peso seco de la tinta aplicada por chorro fue inferior a 1,0 g/m^2.

A continuación se impregnó el panel decorativo impreso con una solución acuosa que contenía un 60% en peso de resina basada en melamina-formaldehído y se secó hasta que le quedó una humedad residual de unos 8 g/m^2. Se descubrió que tuvo lugar una impregnación homogénea en un plazo de tiempo que era aceptable para la fabricación a escala industrial.

Se elaboró un conjunto similar como el mostrado en la Figura 1, en el que la capa decorativa preparada se interpuso entre un núcleo de HDF y una capa protectora de papel impregnado en resina de melamina-formaldehído no impreso que contenía óxido de aluminio para darle durabilidad. A continuación, el conjunto se prensó en caliente. El laminado para suelos obtenido demostró tener una buena calidad.

Lista de números de referencia

Tabla 9

1	Panel decorativo
2	Capa protectora
3	Capa receptora de tinta exterior
4	Capa receptora de tinta interior
5	Capa central
6	Imagen de color aplicada por chorro y secada
7	Capa compensadora
8	Lengüeta
9	Ranura

REIVINDICACIONES

1. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas para la fabricación de paneles decorativos que comprende:
a) opcionalmente una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre,
b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 176 y cristales mixtos de los mismos,
c) una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento C.I. Pigment Yellow 150 o un cristal mixto del mismo y
d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón, en el que las tintas de inyección acuosas contienen un tensioactivo.

2. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la reivindicación 1, en el que el tensioactivo es un tensioactivo fluorado.

3. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la reivindicación 1 o 2, en el que el pigmento rojo es C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo.

4. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que las tintas de inyección acuosas pigmentadas tienen una concentración de pigmento de al menos un 2,0% en peso, estando dicho porcentaje en peso % en peso basado en el peso total de las tintas de inyección acuosas pigmentadas.

5. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las tintas de inyección acuosas pigmentadas tienen una tensión superficial estática a 25°C de no más de 28 mN·m.

6. Procedimiento de impresión por inyección de tinta para fabricar paneles decorativos que comprende las etapas de:
a) proporcionar un sustrato de papel que incluye una o más capas receptoras de tinta,
b) aplicar por chorro una imagen de color con una o más tintas de inyección acuosas pigmentadas del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según las reivindicaciones 1 a 5 sobre el sustrato de papel que incluye una o más capas receptoras de tinta, y
c) secar la imagen de color aplicada por chorro.

7. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 6, en el que la aplicación por chorro de la imagen de color se lleva a cabo en un modo de múltiples pasadas.

8. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 6 o 7, en el que la imagen de color comprende un motivo de madera que tiene nervaduras de madera que se extienden en una dirección que corresponde sustancialmente a la dirección de impresión por inyección de tinta.

9. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el sustrato de papel incluye múltiples capas receptoras de tinta y en el que una capa receptora de tinta más exterior no contiene ningún pigmento inorgánico o una cantidad de pigmento inorgánico que es inferior a la de las una o más capas receptoras de tinta situadas entre el sustrato de papel y la capa receptora de tinta más exterior.

10. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que las una o más capas receptoras de tinta incluyen un pigmento inorgánico seleccionado del grupo que consta de hidratos de alúmina, óxidos de aluminio, hidróxidos de aluminio, silicatos de aluminio y sílices.

11. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que las una o más capas receptoras de tinta contienen un aglutinante polimérico seleccionado del grupo que consta de alcohol polivinílico, un copolímero de alcohol vinílico o un alcohol polivinílico modificado.

12. Procedimiento de fabricación de paneles decorativos que incluye el procedimiento de impresión por inyección de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que el sustrato de papel que lleva la imagen aplicada por chorro y secada está impregnado con una resina termocurable.

13. Procedimiento de fabricación de paneles decorativos según la reivindicación 12, en el que el sustrato de papel impregnado se prensa en caliente entre una capa central y una capa protectora y se corta para obtener un panel decorativo seleccionado del grupo que consta de paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.

14. Procedimiento de fabricación de paneles decorativos según la reivindicación 13, en el que el panel decorativo incluye una lengüeta y una ranura con las que puede obtenerse una unión mecánica sin pegamento entre paneles decorativos.

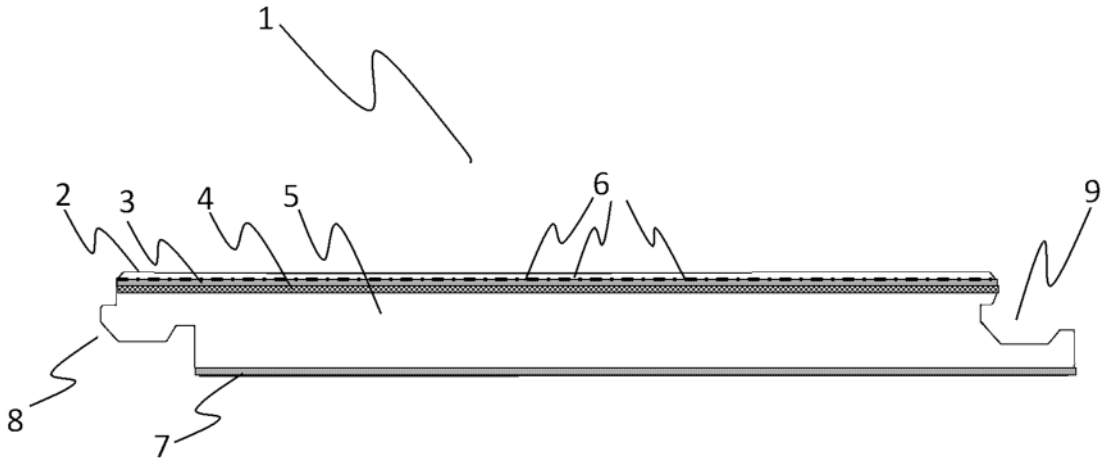


Fig. 1