

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 764**

51 Int. Cl.:

**C09D 11/322** (2014.01)

**C09D 11/326** (2014.01)

**C09D 11/40** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2020** **E 20208787 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024** **EP 4001370**

54 Título: **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:  
**07.11.2024**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LENAERTS, JENS y**  
**WILLEMS, NADINE**

74 Agente/Representante:

**TEMIÑO CENICEROS, Ignacio**

ES 2 985 764 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Tintas de inyección acuosas y procedimientos de impresión por inyección de tinta

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a tintas de inyección acuosas amarillas y a la impresión por inyección de tinta con ellas para la fabricación de paneles decorativos, como paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.

10

**Antecedentes de la invención**

Tradicionalmente, el huecograbado se ha utilizado para fabricar paneles laminados para suelos. Actualmente, la tecnología de 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.

15

Para resolver los problemas de la reproducción fiel de colores de madera en el caso de paneles laminados para suelos, se vio que no basta con usar un conjunto de tintas "estándar" de tintas CMYK. Se obtenía una mejora utilizando un conjunto de tintas de inyección CRYK en el que la tinta magenta M se ha sustituido por una tinta roja R. Cuando se utilizó tal conjunto de tintas CRYK, se observó que, a la hora de producir color, las tintas de inyección pigmentadas de color amarillo tienden a ser menos eficaces con respecto a las otras tintas de inyección de color, lo que obliga a aumentar la concentración del pigmento en la tinta. Esto no solo encarece la tinta, sino que también influye negativamente en la estabilidad de dispersión y por lo tanto también en la fiabilidad de impresión. Este último es de gran importancia en un entorno de fabricación industrial.

20

25

El enfoque más común para mejorar la calidad de dispersión es el diseño del dispersante polimérico. Por ejemplo, en el documento **EP 2684919 A** (TOYO INK) se divulga una tinta de inyección pigmentada que comprende un pigmento seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 74 que tiene una transmitancia de al menos el 70%, C.I. Pigment Red 269 que tiene una transmitancia de al menos el 70%, C.I. Pigment Red 122 que tiene una transmitancia de menos de 70% y C.I. Pigment Yellow 150, un disolvente soluble en agua seleccionado del grupo que consta de éter de glicol y un diol, agua y una resina de dispersión de pigmento que es un copolímero que contiene un monómero A, un monómero B y un monómero C como componentes de unidad, en el que el monómero A es un éster de alquil(met)acrilato, el monómero B es estireno, estireno  $\alpha$ -metilestireno o (met)acrilato de bencilo y el monómero C es ácido (met)acrílico.

30

35

En la literatura no se encuentra información sobre cómo se puede mejorar la intensidad de color de una tinta de inyección amarilla, y mucho menos específicamente para fabricar paneles decorativos. Se han divulgado conjuntos de tintas de inyección para fabricar paneles decorativos. Por ejemplo, en el documento **EP 3447098 A** (AGFA) se divulga un conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas para fabricar 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 122, 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, conteniendo las tintas de inyección acuosas un tensioactivo.

40

45

Por lo tanto, siguen siendo necesarias tintas de inyección acuosas amarillas rentables que presentan una buena fiabilidad de impresión y una intensidad de color mejorada.

**Resumen de la invención**

50

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, las realizaciones de la presente invención se han realizado mediante un conjunto de tintas de inyección acuosas que comprende una tinta acuosa amarilla que contiene un pigmento amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 175, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 181, C.I. Pigment Yellow 194, C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Yellow 214 y cristales mixtos de los mismos, un dispersante polimérico no iónico NID y un dispersante polimérico aniónico ID, en el que la proporción en peso R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID se encuentra entre 0,1 y 1,5.

55

60

Sorprendentemente, se descubrió que se podían obtener una buena estabilidad de dispersión y una buena intensidad de color de una tinta de inyección acuosa que contiene un pigmento amarillo específico mediante el uso de una combinación de un dispersante polimérico no iónico y un dispersante polimérico aniónico en una proporción en peso específica. No se entiende completamente cómo funciona el mecanismo que aumenta la densidad óptica con una cantidad constante de pigmento.

65

Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento mejorado para fabricar paneles decorativos, en el que la tinta de inyección acuosa amarilla producía un aumento de la densidad óptica y de la saturación (croma) en imágenes de

color que no se ve afectado negativamente por la impregnación con una resina termocurable ni por el prensado en caliente que se llevaron a cabo después de la impresión por inyección de tinta.

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

## Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 se muestra 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 una o más 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<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>.

### Tintas de inyección acuosas pigmentadas

El conjunto de tintas de inyección acuosas según la realización de la invención contiene una tinta de inyección acuosa amarilla que contiene un pigmento amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 175, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 181, C.I. Pigment Yellow 194, C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Yellow 214 y cristales mixtos de los mismos, un dispersante polimérico no iónico NID y un dispersante polimérico aniónico ID, en el que la proporción en peso R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID se encuentra entre 0,1 y 1,5, más preferiblemente entre 0,2 y 1,2, lo más preferiblemente entre 0,3 y 1,0.

En una realización preferida de la tinta de inyección acuosa, el pigmento amarillo es C.I. Pigment Yellow 150 o un cristal mixto del mismo. Se descubrió que las propiedades de color de C.I. Pigment Yellow 150 eran ideales para fabricar una reproducción fiel de colores de madera en paneles laminados para suelos, mientras también era la mejor solución en cuanto a la decoloración por acción de la luz de la imagen de color en paneles decorativos.

Preferiblemente, la cantidad del pigmento amarillo en la tinta de inyección acuosa reivindicada se encuentra entre el 2,0% en peso y el 5,0% en peso de pigmento amarillo con respecto al peso total de la tinta de inyección.

Preferiblemente, el pigmento en la tinta de inyección acuosa tiene un tamaño de partícula medio, como medido por dispersión de luz dinámica, de entre 100 y 200 nm.

Preferiblemente, la tinta de inyección pigmentada anteriormente descrito es parte de un conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas.

El conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas para la fabricación de paneles decorativos comprende 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 rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de los mismos, c) una tinta de inyección acuosa amarilla como descrita anteriormente y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón.

Un conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una realización más preferida comprende 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 rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 122, 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 preferiblemente un tensioactivo. En una realización aún más preferida, el conjunto de tintas de inyección acuosas consta de las tintas de inyección acuosas cian, roja, amarilla y negra. La ventaja de usar tal conjunto de tintas de inyección es principalmente un beneficio económico. Al emplearse únicamente las cuatro tintas de inyección CRYK 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.

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 37,0 mN.m para obtener una buena difusión sobre el papel decorativo.

5 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  
10 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<sup>2</sup>, más preferiblemente de no más de 4,0 g/m<sup>2</sup>, o incluso de 3,0 g/m<sup>2</sup>. 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  
15 la reticulación de la resina termocurable.

La concentración de pigmento en todas las tintas de inyección acuosas se encuentra preferiblemente entre el 2,0% en peso y el 5,0% en peso, estando el % en peso basado en el peso total de la tinta. Una mayor concentración de pigmento tiende a aumentar la granularidad. Sin embargo, para mejorar la granularidad, el conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas puede contener una o más tintas de inyección claras, como una tinta de inyección de color negro claro. También se puede incluir tintas de inyección cian claro y rojo claro. Preferiblemente, no se incluye una tinta de inyección  
20 amarillo claro puesto que no afecta sustancialmente a la calidad de imagen.

#### Pigmentos de color

25 Por motivos de solidez a la luz de los paneles decorativos, los colorantes en las tintas de inyección acuosas son pigmentos de color en vez de tintes. Pueden emplearse pigmentos orgánicos y/o inorgánicos, pero, preferiblemente, se utilizan pigmentos de color orgánicos ya que permiten maximizar el gamut de colores. Puede utilizarse un único pigmento o una mezcla de pigmentos en las tintas de inyección acuosas.

30 El pigmento amarillo se selecciona del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 175, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 181, C.I. Pigment Yellow 194, C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Yellow 214 y cristales mixtos de los mismos. Como pigmento amarillo se prefiere en particular C.I. Pigment Yellow 150 o un cristal mixto, lo más preferiblemente C.I. Pigment Yellow 150, puesto que  
35 presenta una excelente solidez a la luz.

Para reproducir motivos de madera en los paneles decorativos, se utiliza un conjunto de tintas de inyección que contiene tintas de inyección cian, roja, amarilla y negra.

40 El conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas para la fabricación de paneles decorativos comprende 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 rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de los mismos, c) una tinta de inyección acuosa amarilla como descrita anteriormente y d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón. Los pigmentos seleccionados en el conjunto de tintas anteriormente mencionado no solo resultan adecuados para reproducir motivos de madera decorativos, sino que también presentan una buena solidez a la luz.

50 Los pigmentos particularmente preferidos para una tinta de inyección acuosa roja son C.I. Pigment Red 254 y C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176 y cristales mixtos de los mismos.

Lo más preferiblemente, el pigmento para la tinta roja es C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo, lo más preferiblemente C.I. Pigment Red 254.

55 El pigmento de color para la tinta de inyección acuosa cian incluye preferiblemente un pigmento cian que se selecciona de entre C.I. Pigment Blue 15:3 y C.I. Pigment Blue 15:4, más preferiblemente C.I. Pigment Blue 15:3.

60 Estos pigmentos de color pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes comerciales, como as CLARIANT y SUN CHEMICAL.

Unos pigmentos de negro de carbón adecuados para la tinta negra son 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 EVONIK, y MA8 de MITSUBISHI CHEMICAL Co.

65 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.

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

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 de partícula medio de partículas de pigmento se determina con un equipo analítico que funciona según el principio de la dispersión de luz dinámica.

El tamaño de partícula medio 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 100 nm y 200 nm. Por debajo de un tamaño de partícula medio de 100 nm, a menudo se observa una reducción de la solidez a la luz. Por encima de un tamaño de partícula medio de 200 nm, la gama de color normalmente se reduce. La gama (gamut) de color representa el número de colores que se pueden producir con un determinado conjunto de tintas de inyección.

#### Dispersantes"

La tinta de inyección pigmentada que contiene el pigmento amarillo anteriormente descrito contiene una combinación de un dispersante polimérico no iónico NID y un dispersante polimérico aniónico ID en una proporción en peso R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID de entre 0,1 y 1,5, más preferiblemente entre 0,2 y 1,2.

Para dispersar el pigmento en las otras tintas de inyección de color (cian, roja, negra), no hay restricciones y se puede utilizar un único dispersante polimérico.

Cuando están presentes en la tinta de inyección, un dispersante polimérico aniónico ID contiene grupos iónicos a un pH alcalino ( $\text{pH} > 7,0$ ). Estos grupos iónicos son grupos de carga negativa, como grupos ácido sulfónico disociados y grupos ácido carboxílico disociados. Lo más preferiblemente, los grupos iónicos son grupos ácido carboxílico disociados o sales de los mismos, puesto que estos grupos interaccionan rápidamente con grupos catiónicos que están presentes en las una o más capas receptoras de tinta, por ejemplo de sales de metal polivalentes. Tal interacción inmoviliza el pigmento de color sobre el sustrato de papel, lo que se traduce en una mejora de la calidad de imagen al minimizar la coalescencia y el corrimiento de tinta.

El dispersante polimérico no iónico no contiene, o solo contiene una muy pequeña cantidad, de grupos iónicos, preferiblemente no contiene ningún grupo iónico. Tal dispersante polimérico no iónico puede identificarse determinando el valor ácido. El valor ácido es definido como el número de mg de hidróxido de potasio necesario para neutralizar los grupos ácidos libres en 1 g de una muestra y puede medirse por titulación directa con una solución estándar de hidróxido de potasio. Preferiblemente, el dispersante polimérico no iónico debería tener un valor ácido de no más de 40 mg KOH/g, preferiblemente de 0 mg KOH/g.

Preferiblemente, el dispersante polimérico iónico tiene un valor ácido de entre 75 y 250 mg KOH/g, preferiblemente de más de 150 mg KOH/g.

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 AAAAAABBBBBB) 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™ de BYK CHEMIE, los dispersantes Dispex™ y EFKA™ de BASF, los dispersantes JONCRYL™ de JOHNSON POLYMERS y los dispersantes SOLSPERSE™ de ZENECA.

Algunos dispersantes adecuados se divulgan también en el documento **MC CUTCHEON**, *Functional Materials, North American Edition*, Glen Rock, N.J.: Manufacturing Confectioner Publishing Co., 1990, págs. 110-129.

Entre los dispersantes poliméricos no iónicos (NID) preferidos se incluyen los copolímeros de bloque acrílicos. Es particularmente preferido el dispersante Dispex™ Ultra PX 4575 de BASF.

Entre los dispersantes poliméricos aniónicos (ID) preferidos se incluyen copolímeros acrílicos carboxilados y copolímeros de acrilato-estireno carboxilados.

Un copolímero acrílico carboxilado particularmente preferido es Edaplan™ 482, de MUNZING.

Un copolímero de acrilato-estireno carboxilado particularmente preferido es Joncryl™ 678 de BASF. También se comercializa bajo el nombre comercial Joncryl™ 8078 por BASF en una solución de amoníaco al 32% de sólidos de Joncryl™ 678.

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.

#### Tensioactivos

Las tintas de inyección acuosas pueden contener al menos un tensioactivo. El/los tensioactivo(s) puede(n) ser aniónico(s), catiónico(s), no iónico(s) o zwitteriónico(s) y suele(n) añadirse en una cantidad total inferior al 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.).

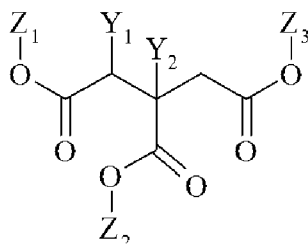
Los tensioactivos preferidos se seleccionan de entre tensioactivos de flúor, tales como hidrocarburos fluorados.

Un tensioactivo fluorado comercial 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 y 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 (F-I):

M



Fórmula (I),

en la que

Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> representan, independientemente uno del otro, grupos que tienen la estructura R(O(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>c</sub>—(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sub>d</sub>)<sub>e</sub>—, grupos alquilo ramificados o grupos alquilo no ramificados, con la condición de que al menos uno de Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> y Z<sub>3</sub> represente un grupo que tiene la estructura R(O(CR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>)<sub>c</sub>—(CR<sub>3</sub>R<sub>4</sub>)<sub>d</sub>)<sub>e</sub>—, 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,

R<sub>1</sub> a R<sub>4</sub> representan, independientemente uno del otro, hidrógeno, un grupo alquilo ramificado o un grupo alquilo no ramificado,

Y<sub>1</sub> es un grupo polar aniónico y Y<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno o viceversa, y

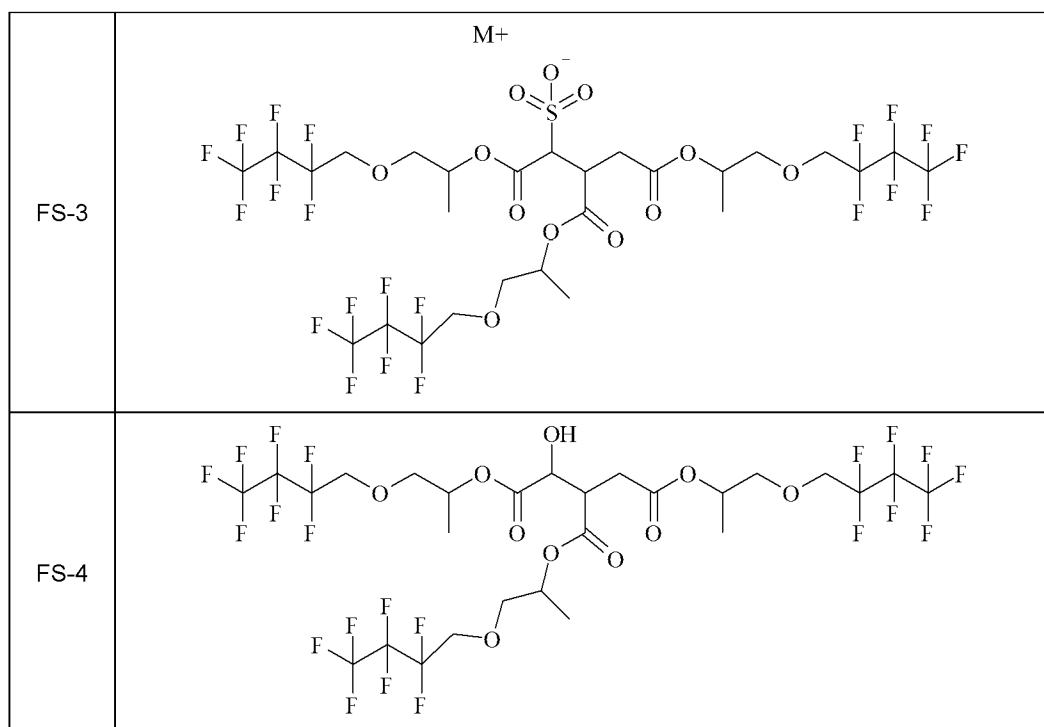
X es un catión, preferiblemente un catión seleccionado del grupo de Na<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> y NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

En una realización preferida, R<sub>1</sub> a R<sub>3</sub> representan hidrógeno y R<sub>4</sub> 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 |  |



#### Biocidas

Entre los biocidas adecuados para las tintas de inyección acuosas utilizadas en la presente invención se incluyen el deshidroacetato de sodio, el 2-fenoxietanol, el benzoato de sodio, el piridinetion-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 etanodiolos, propanodiolos, propanotrioles, butanodiolos, pentanodiolos, y hexanodiolos. Los humectantes preferidos son la 2-pirrolidona, el glicerol y el 1,2-hexanodiol, 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 tinta de inyección en una cantidad de entre el 0,1% en peso 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 2% 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<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y (poli)alcanolaminas, tales como la trietanolamina y el 2-amino-2-metil-1-propanol. Se prefieren la trietanolamina, el NaOH y el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reguladores de pH.

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

La tinta de inyección puede prepararse precipitando o moliendo el pigmento de color en el medio de dispersión en presencia del/de los dispersante(s) polimérico(s).

- 5 La tinta de inyección amarilla pigmentada anteriormente descrita que contiene una combinación de un dispersante polimérico no iónico NID y un dispersante polimérico aniónico ID puede prepararse preparando una dispersión de pigmento que contiene tanto los dispersantes poliméricos NID como los dispersantes poliméricos ID o una dispersión de pigmento que contiene solamente uno de ambos dispersantes poliméricos, preferiblemente el dispersante polimérico no iónico NID. En el último caso, el dispersante polimérico aniónico ID se añade a la dispersión de pigmento durante la  
10 preparación de la tinta, preferiblemente antes de añadir otros componentes de tinta.

- Los aparatos de mezcla para preparar dispersiones de pigmento 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  
15 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 comolarse diversos pigmentos al preparar la dispersión.  
20

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 varían en función de los materiales específicos y de las aplicaciones que pretendan utilizarse. Los contenidos de la mezcla de molienda comprenden la  
25 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% en peso y el 50% en peso, sin computar los medios de molienda. La proporción en peso del pigmento con respecto al dispersante es de entre 20:1 y 1:2.

- 30 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.

- 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  
35 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.

- Preferiblemente, la dispersión de pigmento también se filtra mediante un filtro de 1 µm, preferiblemente de 0,5 µm, para eliminar los denominados "*oversizers*", es decir partículas de pigmento que no se han molido de manera eficaz y tienen  
40 un tamaño de partícula más grande de unos 2 µm.

- 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  
45 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.

- 50 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

- 55 Los paneles decorativos se seleccionan preferiblemente 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  
60 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).  
65

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.

5 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).

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

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

20 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).

25 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).

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

### 35 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.

40 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 PAPERCHM).

50 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.

55 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.

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

### Sustratos de papel

65 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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup>. 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<sup>2</sup> 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<sup>2</sup> 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 1,0 g/m<sup>2</sup> y 10,0 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de entre 2,0 y 6,0 g/m<sup>2</sup>.

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, hidroxibutylmetilcelulosa, 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 dietilen 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 poliviniléter (PVE), el poliuretano, las resinas de melamina, la gelatina, el carragenano, el dextrano, la goma arábica, 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 a 25°C) 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.

5 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.

15 Las partículas de sílice, la sílice coloidal, las partículas de alúmina y la pseudoboehmita son pigmentos inorgánicos particularmente preferidos, puesto que forman mejores estructuras porosas. Cuando se usan 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  $\mu\text{m}$  o menos, y más preferiblemente de 200 nm o menos.

20 Un tipo preferido de hidrato de alúmina es la boehmita cristalina, o  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ . 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

25 Entre los tipos útiles de óxido de aluminio (alúmina) catiónico se encuentran los tipos de estructura  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tales como el NORTON E700, comercializado por Saint-Gobain Ceramics & Plastics, Inc, y los tipos de estructura  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , tales como el ALUMINUM OXID C de Degussa.

30 Otros pigmentos inorgánicos útiles incluyen trihidróxidos de aluminio, tales como la bayerita, o  $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ , como el PLURAL BT, comercializado por Sasol, y la gibbsita, o  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ , como las calidades MARTINAL y las calidades MARTIFIN de Martinswerk GmbH, las calidades MICRAL de la empresa JM Huber 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 pirógena, 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:  $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$ ; tamaño medio de partícula primaria: 40 nm; contenido de  $\text{SiO}_2$ :  $> 99,8\%$ ; contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $< 0,08\%$ ), el AEROSIL MOX170 (superficie específica BET:  $170 \text{ m}^2/\text{g}$ ; tamaño medio de partícula primaria: 15 nm; contenido de  $\text{SiO}_2$ :  $> 98,3\%$ ; contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $0,3\text{-}1,3\%$ ), el AEROSIL MOX80 (superficie específica BET:  $80 \pm 20 \text{ m}^2/\text{g}$ ; tamaño medio de partícula primaria: 30 nm; contenido de  $\text{SiO}_2$ :  $> 98,3\%$ ; contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $0,3\text{-}1,3\%$ ) u otras calidades AEROSIL hidrófilas comercializadas por Degussa-Hüls AG, que pueden dar lugar a dispersiones acuosas con un tamaño medio de partícula reducido ( $< 500 \text{ nm}$ ).

45 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 pirógenas).

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.

50 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 pirógena" se refiere a partículas de sílice anhidra que se han obtenido en el proceso en fase de vapor.

55 Para las partículas de sílice empleadas en la invención, se prefieren especialmente las partículas de sílice pirógena. La sílice pirógena 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 pirógena es apta para formar una estructura tridimensional de gran porosidad. Como la sílice pirógena 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 pirógena 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.

65 En otra realización preferida, dicha capa receptora de tinta además puede estar reticulada. Puede utilizarse cualquier

reticulante adecuado conocido en la técnica anterior. Como reticulante 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, fotoestabilizadores, reguladores del pH, agentes antiestáticos, agentes blanqueadores, agentes mateantes y similares.

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.

En vez de utilizar papel listo para usarse que comprende una o más capas receptoras de tinta y que se suministra en forma de un rollo de papel, las una o más capas receptoras de tinta también pueden aplicarse justo antes de la impresión por inyección de tinta aplicando una imprimación en papel decorativo estándar sin revestir.

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, el huecograbado y la impresión por inyección de tinta.

#### 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. Se ha observado que tal resina termocurable a base de melamina es la resina más transparente que tiene un impacto mínimo en la intensidad de color, en particular cuando se utiliza en la capa protectora.

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 dosificada, 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 impregnación 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.

La ventaja de añadir un colorante a la mezcla que contiene la resina termocurable es que puede usarse un solo tipo de papel blanco para fabricar la capa decorativa, por lo que el inventario de papel que tiene que tener el fabricante de laminados decorativos se ve reducido. Tal y como ya se ha descrito anteriormente, el uso de un papel tintado para reducir la cantidad de tinta que se necesita para imprimir un motivo de madera se consigue aquí tiñendo el papel blanco por impregnación con una resina termocurable pardusca. Ésta permite un mejor control de la cantidad de color marrón que se necesita para crear ciertos motivos de madera.

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 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 multicolor aplicando por chorro y secando 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 huecogrado.

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, preferiblemente durante un proceso DPL.

5 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.

10

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

15

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 una capa a base de un material termoplástico o elastomérico sobre la otra cara de la capa central.

20

En los documentos **DE 19725289 C** (ITT MFG ENTERPRISES) y **US 3173804** (RENKL PAIDIWERK) se dan ejemplos de recubrimientos líquidos de melamina.

25

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.

30

La transparencia y también el color de la capa protectora pueden controlarse mediante las partículas duras, cuando comprenden uno 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<sup>2</sup> y 100 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente, entre 2 g/m<sup>2</sup> y 50 g/m<sup>2</sup>.

35

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.

40

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).

45

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<sup>2</sup> de tales partículas sobre la imagen impresa. Una cantidad inferior a 20 g/m<sup>2</sup> puede bastar para calidades más bajas.

50

Si la capa protectora incluye un papel, entonces éste tiene preferentemente un gramaje de papel de entre 10 y 50 g/m<sup>2</sup>. 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.

55

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.

60

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

65

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 solo 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 impresión por inyección de tinta

Un procedimiento de impresión por inyección de tinta para la fabricación de 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 tintas de inyección acuosas pigmentadas del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas anteriormente descrito 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, conteniendo una capa receptora de tinta más exterior 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 microporosa, 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, 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 4 y 8 mPa·s, en ambos casos a una velocidad de cizallamiento de 1.000 s<sup>-1</sup>. 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 38°C. En estos rangos se obtiene una mejor fiabilidad de impresión gracias a una mejor latencia, puesto que se reduce la evaporación de los componentes líquidos en las tintas de inyección en la boquilla de un cabezal de impresión.

#### 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 que incluye el procedimiento de impresión por inyección de tinta anteriormente descrito, el sustrato de papel que tiene la imagen de color aplicada por chorro y secada se impregna con una resina termocurable.

En una realización preferida del procedimiento de fabricación de paneles decorativos que incluye el procedimiento de impresión por inyección de tinta anteriormente descrito, 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. La capa protectora incluye preferiblemente una resina termocurable a base de melamina.

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.

5 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 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  
10 desgaste sobre la base de 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<sup>3</sup>, 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  
15 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.

20 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.

#### 25 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.

30 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  
35 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.

40 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  
45 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.

50 El dispositivo de impresión por inyección de tinta puede incluir un secador para eliminar al menos una parte del medio acuoso. Entre los secadores adecuados se incluyen dispositivos para hacer circular aire caliente, hornos y dispositivos que aspiran aire.

55 Un dispositivo de curado térmico preferido utiliza la radiación infrarroja con filamento de carbón (en inglés: Carbon Infrared Radiation (CIR)) para calentar rápidamente el exterior del sustrato de papel.

Otro secador preferido es una fuente NIR que emita radiación en el infrarrojo cercano. La energía de la radiación NIR penetra rápidamente hasta la profundidad de la capa de tinta de inyección y elimina el agua y los disolventes en todo el espesor de la capa, mientras que las energías infrarroja y térmica del aire convencionales son absorbidas  
60 predominantemente en la superficie y son conducidas lentamente hasta la capa de tinta, lo cual normalmente tiene como resultado una eliminación más lenta del agua y los disolventes.

Preferiblemente, una fuente de radiación infrarroja eficiente tiene un máximo de emisión entre 0,8 y 1,5 µm. Tal fuente de radiación infrarroja a veces se denomina secador NIR.

65 En una forma preferida, la fuente de radiación NIR es en forma de diodos LED NIR que pueden montarse fácilmente sobre

un sistema de vaivén (*shuttle*) de una multitud de cabezales de impresión por inyección de tinta en un dispositivo de impresión por inyección de tinta de múltiples pasadas.

## 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.

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

**ID-1** es una abreviatura empleada para Edaplan™ 482, un dispersante de copolímero acrílico de MUNZING que contiene alrededor de 6% en moles de un (met)acrilato de larga cadena alifática y grupos ácido carboxílico. ID-1 tiene un valor ácido de 175 mg KOH/g.

**ID-2** es una abreviatura empleada para el copolímero de acrilato-estireno carboxilado Joncryl™ 678 de BASF. Se utiliza en los ejemplos en forma de una solución de amoníaco al 32% de sólidos de Joncryl™ 678, comercializada bajo el nombre Joncryl™ 8078 por BASF. ID-2 tiene un valor ácido de 222 mg KOH/g.

**NID-1** es una abreviatura empleada para un dispersante de copolímero de bloque acrílico, expresado como sólidos, disponible bajo el nombre comercial Dispex™ Ultra PX 4575 (solución acuosa al 40%) de BASF. NID-1 tiene un valor ácido de 32 mg KOH/g.

**NID-2** es una abreviatura empleada para un dispersante de copolímero de bloque acrílico, disponible bajo el nombre comercial Efka™ PX4701 (anteriormente Efka™ 7701) de BASF. NID-2 tiene un valor ácido de 40 mg KOH/g.

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

**TEA** es trietanolamina.

**Proxel** es una abreviatura empleada para Proxel™ K (solución acuosa al 5% de 1,2-benzisotiazolin-3-ona), disponible de YDS CHEMICALS NV.

**IJTP** es un papel decorativo para impresión por inyección de tinta, disponible bajo el nombre comercial Technocell™ IJ-Dekor® Standard de FELIX SCHOELLER GROUP.

### Métodos de medición

#### 1. 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<sup>-1</sup>.

#### 2. Tamaño de partícula

Se diluyó una muestra de tinta con agua 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.

#### 3. Estabilidad de tinta

Se considera que la tinta de inyección es una dispersión de pigmento estable si el tamaño de partícula medio no aumenta más de un 20% 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 20% después de un tratamiento térmico de 7 días de duración a 60°C.

#### 4. Parámetros CIELAB

El espectro de reflectancia de una muestra se midió tres veces mediante un espectrofotómetro Gretag SPM50 en el intervalo de 380 hasta 730 nm en pasos de 10 nm. Las coordenadas CIE L\* a\* b\* se determinaron para un observador 2° bajo una fuente de luz D50. La saturación C\* se calculó según la siguiente fórmula:

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

Una mejora significativa de la saturación de color por la tinta de inyección corresponde a un aumento de la saturación  $C^*$  de al menos un 10%.

#### 5. Densidad óptica (DO)

La densidad óptica se midió mediante un espectrofotómetro Gretag™ SPM50.

Una mejora significativa de la saturación de color por la tinta de inyección corresponde a un aumento de la densidad óptica ( $\Delta\%$ ) de al menos un 15%.

#### EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la mejora de la saturación de color y de la estabilidad de dispersión para tintas de inyección según la invención.

#### Preparación de tintas de inyección

Se preparó una dispersión concentrada acuosa de pigmento mezclando una composición según la Tabla 2 durante 30 minutos utilizando un mezclador Disperlux™.

**Tabla 2**

| Componente               | Concentración (% en peso)    |
|--------------------------|------------------------------|
| <b>PY150</b>             | 15,00                        |
| <b>Dispersante n.º 1</b> | 7,50                         |
| <b>Proxel</b>            | 0,02                         |
| <b>Agua</b>              | para obtener 100,00% en peso |

A continuación se molió la dispersión concentrada acuosa de pigmento utilizando un molino Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconio estabilizado con itrio de 0,04 mm de tipo YTZ™ Grinding Media (comercializado por TOSOH Corp.). El molino se llenó hasta la mitad de su volumen con las perlas de trituración y luego se molió la dispersión durante 3 horas a una tasa de flujo de 200 ml/min. y una velocidad de rotación de 15 m/s. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. La dispersión concentrada acuosa de pigmento así obtenida sirvió como base para la preparación de la tinta de inyección.

Las tintas de inyección comparativas C-1 a C-9 y las tintas de inyección de la invención I-1 a I-6 se prepararon mezclando la dispersión concentrada acuosa de pigmento y los componentes en las cantidades indicadas en las Tablas 3 y 4. Se añadió un dispersante n.º 1 en forma de una solución, más en particular se añadió ID-1 en forma de una solución acuosa al 50% en peso, ID-2 en forma de una solución acuosa al 32% y NID-2 en forma de una solución acuosa al 30% en peso. A continuación se añadió agua hasta el 90% en peso de la composición de tinta total. A continuación se ajustó el pH de la tinta de inyección a 8,5 añadiendo TEA (trietanolamina) y luego se añadió el agua restante para obtener el 100% en peso de la composición de tinta (res. es la abreviación para restante).

**Tabla 3**

| % en peso de:  | C-1   | C-2   | C-3   | C-4   | C-5   | C-6   | C-7   | C-8   | C-9   |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| PY150          | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  | 3,85  |
| NID-1          | 1,93  |       |       | 1,93  | 1,93  | 1,93  | 1,93  | 1,93  | 1,93  |
| ID-1           |       | 1,93  |       |       |       |       |       | 4,00  | 6,00  |
| ID-2           |       |       | 1,93  |       |       |       |       |       |       |
| NID-2          |       |       |       | 1,00  | 2,00  | 4,00  | 6,00  |       |       |
| 1,2-hexanodiol | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  | 2,50  |
| glicerol       | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 | 20,00 |
| PEG200         | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 | 13,00 |

|        |              |              |              |              |              |              |              |              |              |
|--------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Proxel | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         |
| TEA    | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 |
| Agua   | res.         | res.         | res.         | res.         | res.         | res.         | res.         | res.         | res.         |
| Total  | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       |

Tabla 4

| % en peso de:  | I-1          | I-2          | I-3          | I-4          | I-5          | I-6          |
|----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| PY150          | 3,85         | 3,85         | 3,85         | 3,85         | 3,85         | 3,85         |
| NID-1          | 1,93         | 1,93         | 1,93         | 1,93         | 1,93         | 1,93         |
| ID-1           | 0,20         | 0,50         | 0,80         |              |              |              |
| ID-2           |              |              |              | 0,20         | 0,50         | 0,80         |
| NID-2          |              |              |              |              |              |              |
| 1,2-hexanodiol | 2,50         | 2,50         | 2,50         | 2,50         | 2,50         | 2,50         |
| glicerol       | 20,00        | 20,00        | 20,00        | 20,00        | 20,00        | 20,00        |
| PEG200         | 13,00        | 13,00        | 13,00        | 13,00        | 13,00        | 13,00        |
| Proxel         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         | 0,20         |
| TEA            | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 |
| Agua           | res,         | res,         | res,         | res,         | res,         | res,         |
| Total          | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       | 100,00       |

## 5 Evaluación y resultados

La estabilidad de tinta se probó para cada tinta de inyección comparando la viscosidad y el tamaño de partícula medio con los valores medidos después de un tratamiento térmico de 7 días de duración a 60°C ( $\Delta\%$ ).

- 10 Se recubrió un papel IJTP con cada tinta de inyección hasta un espesor de capa húmeda de 6  $\mu\text{m}$  mediante un aplicador de barra. Después del proceso de recubrimiento, la capa de tinta se secó durante 2 minutos a 60°C. Los parámetros CIELAB y la densidad óptica (OD) se determinaron para cada tinta de inyección. La saturación  $C^*$  se calculó para cada tinta. El aumento de la densidad óptica ( $\Delta\%$ ) se calculó con respecto a la tinta de referencia C-1. Todos los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

| Tinta | Dispersante |       | Prop. R | Viscosidad |            | Tamaño de partícula |            | CIELAB |      |      |      | Densidad |            |
|-------|-------------|-------|---------|------------|------------|---------------------|------------|--------|------|------|------|----------|------------|
|       | n.º 1       | n.º 2 |         | mPa.s      | $\Delta\%$ | nm                  | $\Delta\%$ | L*     | a*   | b*   | C*   | OD       | $\Delta\%$ |
| C-1   | NID-1       | ---   | n.d.    | 4,3        | 0          | 167                 | 0          | 90,0   | -3,3 | 64,0 | 64,1 | 0,84     | Ref        |
| C-2   | ID-1        | ---   | n.d.    | 3,4        | 234        | 151                 | 125        | 87,4   | 0,5  | 88,4 | 88,4 | 1,44     | 73         |
| C-3   | ID-2        | ---   | n.d.    | 43,9       | floc       | 201                 | 312        | 87,0   | 1,6  | 90,5 | 90,5 | 1,49     | 78         |
| C-4   | NID-1       | NID-2 | 0       | 4,5        | 52         | 159                 | 34         | 89,9   | -3,2 | 60,6 | 60,7 | 0,78     | 0          |
| C-5   | NID-1       | NID-2 | 0       | 5,1        | 14         | 161                 | 11         | 89,7   | -3,1 | 59,5 | 59,6 | 0,76     | 0          |
| C-6   | NID-1       | NID-2 | 0       | 6,4        | 0          | 161                 | 3          | 89,9   | -3,1 | 58,8 | 58,9 | 0,75     | 0          |
| C-7   | NID-1       | NID-2 | 0       | 8,0        | 0          | 165                 | 2          | 89,8   | -2,8 | 58,8 | 58,9 | 0,75     | 0          |
| C-8   | NID-1       | ID-1  | 2,1     | 6,0        | 93         | 159                 | 59         | 88,0   | -1,8 | 73,9 | 73,9 | 1,06     | 26         |
| C-9   | NID-1       | ID-1  | 3,1     | 7,2        | 119        | 161                 | 75         | 88,9   | -2,1 | 72,5 | 72,5 | 1,00     | 20         |
| I-1   | NID-1       | ID-1  | 0,1     | 3,7        | 12         | 162                 | 2          | 89,8   | -3,2 | 70,8 | 70,9 | 0,96     | 15         |
| I-2   | NID-1       | ID-1  | 0,3     | 3,8        | 1          | 158                 | 10         | 89,4   | -2,9 | 72,8 | 72,9 | 1,01     | 20         |

|     |       |      |     |     |    |     |    |      |      |      |      |      |    |
|-----|-------|------|-----|-----|----|-----|----|------|------|------|------|------|----|
| I-3 | NID-1 | ID-1 | 0,4 | 4,4 | 1  | 163 | 6  | 89,7 | -3,0 | 74,3 | 74,4 | 1,03 | 23 |
| I-4 | NID-1 | ID-2 | 0,1 | 4,0 | 0  | 160 | 6  | 90,2 | -3,4 | 71,9 | 72,0 | 0,97 | 16 |
| I-5 | NID-1 | ID-2 | 0,3 | 4,0 | 0  | 167 | 9  | 89,1 | -2,2 | 81,1 | 81,1 | 1,19 | 43 |
| I-6 | NID-1 | ID-2 | 0,4 | 4,3 | 15 | 166 | 17 | 88,8 | -1,5 | 84,4 | 84,4 | 1,28 | 53 |

Debería resultar evidente gracias a la Tabla 5 que sólo las tintas de inyección de la invención I-1 a I-6 que tienen una proporción en peso R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID de entre 0,2 y 1,5 presentan una buena estabilidad de dispersión y un aumento de la densidad óptica. Las tintas de inyección comparativas C-1 a C-3 que contienen sólo un único dispersante presentan bien sólo una buena estabilidad de dispersión o bien sólo un aumento de la densidad óptica. Las tintas de inyección comparativas C-4 a C-7 que tienen dos dispersantes no iónicos no presentan ningún aumento de la densidad óptica.

## EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el uso de una tinta de inyección según la invención para la fabricación de paneles decorativos.

### Preparación de tintas de inyección

Se preparó una dispersión concentrada de pigmento que contiene PY150 y el dispersante NID-1, como se muestra anteriormente en la Tabla 2.

La tinta de inyección comparativa COMP-1 y las tintas de inyección de la invención INV-1 y INV-2 se prepararon mezclando la dispersión concentrada acuosa de pigmento y los componentes en las cantidades indicadas en la Tabla 6. El dispersante n.º 2 se añadió en forma de una solución, más en particular se añadió ID-1 en forma de una solución acuosa al 50% y ID-2 en forma de una solución acuosa al 32%. A continuación se añadió agua hasta el 90% en peso de la composición de tinta total. A continuación se ajustó el pH de la tinta de inyección a 8,5 añadiendo TEA (trietanolamina) y luego se añadió el agua restante para obtener el 100% en peso de la composición de tinta. A fin de obtener una fiabilidad de eyección óptima, se desea una viscosidad a 32°C de alrededor de 4,5 mPa.s. La cantidad de PEG200 se ajustó de manera que se alcance tal viscosidad para cada de las tintas de inyección COMP-1, INV-1 y INV-2.

**Tabla 6**

| % en peso de:         | COMP-1        | INV-1         | INV-2         |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|
| <b>PY150</b>          | 3,85          | 3,85          | 3,85          |
| <b>NID-1</b>          | 1,93          | 1,93          | 1,93          |
| <b>ID-1</b>           |               | 2,00          |               |
| <b>ID-2</b>           |               |               | 1,00          |
| <b>1,2-hexanodiol</b> | 2,50          | 2,50          | 2,50          |
| <b>Glicerol</b>       | 20,00         | 20,00         | 20,00         |
| <b>PEG200</b>         | 13,00         | 10,00         | 11,00         |
| <b>Proxel</b>         | 0,20          | 0,20          | 0,20          |
| <b>TEA</b>            | hasta pH=8,5  | hasta pH=8,5  | hasta pH=8,5  |
| <b>Agua</b>           | agua restante | agua restante | agua restante |
| <b>Total</b>          | 100,00        | 100,00        | 100,00        |

### Evaluación y resultados

La estabilidad de tinta se probó para cada tinta de inyección comparando la viscosidad y el tamaño de partícula medio con los valores medidos después de un tratamiento térmico de 7 días de duración a 60°C ( $\Delta\%$ ).

Se recubrió un papel IJTP con cada tinta de inyección hasta un espesor de capa húmeda de 6  $\mu\text{m}$  mediante un aplicador de barra. Después del proceso de recubrimiento, la capa de tinta se secó durante 2 minutos a 60°C. Los parámetros CIELAB y la densidad óptica (OD) se determinaron para cada tinta de inyección. La saturación  $C^*$  se calculó para cada tinta. El aumento de la densidad óptica ( $\Delta\%$ ) se calculó con respecto a la tinta de referencia C-1. Todos los resultados se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7

| Tinta         | Dispersante |       | Prop. R | Viscosidad |    | Tamaño de partícula |    | CIELAB |      |      |      | Densidad |      |
|---------------|-------------|-------|---------|------------|----|---------------------|----|--------|------|------|------|----------|------|
|               | n.º 1       | n.º 2 |         | mPa.s      | Δ% | nm                  | Δ% | L*     | a*   | b*   | C*   | OD       | Δ%   |
| <b>COMP-1</b> | NID-1       | ---   | n.d.    | 4,5        | 0  | 172                 | 0  | 90,7   | -3,5 | 63,9 | 64,0 | 0,81     | Ref. |
| <b>INV-1</b>  | NID-1       | ID-1  | 1,0     | 4,6        | 0  | 179                 | 0  | 89,6   | -2,4 | 76,1 | 76,1 | 1,06     | 31%  |
| <b>INV-2</b>  | NID-1       | ID-2  | 0,5     | 4,4        | 13 | 177                 | 10 | 89,1   | -1,9 | 83,3 | 83,3 | 1,25     | 54%  |

5 Ambas tintas de inyección de la invención INV-1 y INV-2 presentan un claro aumento de la saturación C\* y de la densidad óptica. La tinta de inyección INV-1 se seleccionó para componer un conjunto de tintas de inyección CRYK para la fabricación de paneles decorativos. La fiabilidad de impresión en un entorno industrial es de gran importancia.

#### Preparación de un conjunto de tintas de inyección CRYK

#### 10 Preparación de las dispersiones concentradas de pigmento CPK, CPC y CPR

15 Las dispersiones concentradas acuosas de pigmento CPK, CPC y CPR se prepararon de la misma manera mezclando una composición según la Tabla 8 que contiene un pigmento de color negro, cian y rojo, respectivamente, durante 30 minutos mediante un mezclador Disperlux™.

Tabla 8

| % en peso del componente | CPK (negro) | CPC (cian) | CPR (rojo) |
|--------------------------|-------------|------------|------------|
| <b>PB7</b>               | 15,00       | ---        | ---        |
| <b>PB15:3</b>            | ---         | 15,00      | ---        |
| <b>PR154</b>             | ---         | ---        | 25,00      |
| <b>ID-1</b>              | 15,00       | 15,00      | 12,50      |
| <b>Agua</b>              | 70,00       | 70,00      | 62,50      |

20 A continuación se molió cada dispersión concentrada acuosa de pigmento utilizando un molino Dynomill™ KDL relleno con perlas de zirconio estabilizado con itrio de 0,4 mm de tipo YTZ™ Grinding Media (comercializado por TOSOH Corp.). El molino se llenó hasta la mitad de su volumen con las perlas de trituración y luego se molió la dispersión durante 3 horas a una tasa de flujo de 200 ml/min. y una velocidad de rotación de 15 m/s. Tras la molienda se separó la dispersión de las perlas. Las dispersiones concentradas acuosas de pigmento CPK, CPC y CPR así obtenidas sirvieron como base para la

#### 25 Preparación de tintas de inyección cian, roja y negra

30 Cada una de las tintas de inyección C, R y K se preparó de la misma manera diluyendo las dispersiones concentradas de pigmento correspondientes con los otros ingredientes de tinta según la Tabla 9, estando los valores expresados en % en peso con respecto al peso total de la tinta. El componente TEA se utilizó para obtener un pH deseado de 8,5 en la tinta de inyección acuosa. Se añadió agua para completar la tinta hasta obtener el 100,00% en peso.

Tabla 9

| % en peso del ingrediente de tinta | C     | R     | K     |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| <b>CPC</b>                         | 14.67 | ---   | ---   |
| <b>CPR</b>                         | ---   | 10.80 | ---   |
| <b>CPK</b>                         | ---   | ---   | 20.00 |
| <b>Proxel</b>                      | 0.20  | 0.20  | 0.20  |
| <b>1,2-hexanodiol</b>              | 3.00  | 3.00  | 3.00  |
| <b>Glicerol</b>                    | 20.00 | 20.00 | 20.00 |

|                                           |              |              |              |
|-------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>PEG200</b>                             | 14.00        | 13.50        | 12.50        |
| <b>Agua</b>                               | 60.00        | 60.00        | 60.00        |
| <b>Trietanolamina</b>                     | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 | hasta pH=8,5 |
| <b>Agua para completar la tinta hasta</b> | 100,00       | 100,00       | 100,00       |

Se formó un conjunto de tintas de inyección CRYK combinando la tinta de inyección INV-1 amarilla con las tintas de inyección C, R y K.

#### 5 Fabricación de paneles decorativos

Se obtuvo una capa decorativa imprimiendo un motivo de madera decorativo sobre un papel decorativo IJTP utilizando el conjunto de tintas de inyección CRYK en una impresora de inyección de tinta de múltiples pasadas diseñada a medida dotada de cabezales de impresión Samba™ G3L de FUJIFILM Dimatix a una temperatura de cabezal de 32°C. El peso seco de la tinta aplicada por chorro fue inferior a 1,0 g/m<sup>2</sup>.

A continuación se impregnó el panel decorativo impreso con una solución acuosa que contenía un 60% en peso de resina a base de melamina-formaldehído y se secó hasta que le quedó una humedad residual de unos 8 g/m<sup>2</sup>. 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 se interpuso un papel decorativo preparado entre un núcleo de MDF y una capa protectora de papel impregnado en resina de melamina-formaldehído no impreso que contenía corindón para darle durabilidad. A continuación, el conjunto se prensó en caliente a 195°C durante 22 segundos a una presión de 60 kg/cm<sup>2</sup>. El laminado para suelos obtenido demostró tener unas buenas calidad de imagen y calidad de adhesión.

Se recubrió un papel IJTP con las tintas de inyección COMP-1 y INV-1 hasta un espesor de capa húmeda de 6 µm mediante un aplicador de barra. Después del proceso de recubrimiento, las capas de tinta se secaron durante 2 minutos a 60°C. A continuación se impregnaron y se prensaron en caliente ambas muestras recubiertas de la misma manera como para las imágenes impresas por inyección de tinta. Se observó que la impregnación con resina y el prensado en caliente no han afectado a la saturación de color mejorada de INV-1 con respecto a COMP-1.

#### Lista de números de referencia

**Tabla 10**

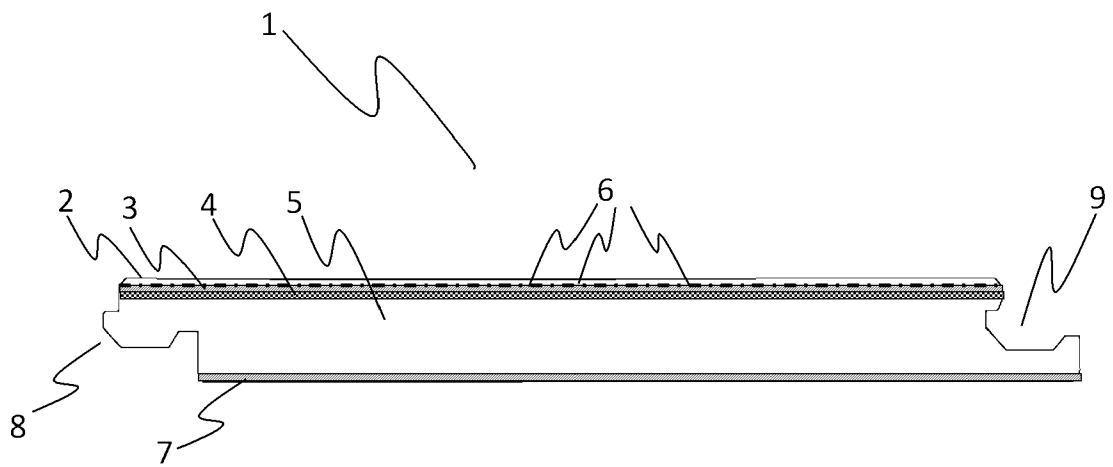
|   |                                              |
|---|----------------------------------------------|
| 1 | Panel decorativo                             |
| 2 | Capa protectora                              |
| 3 | Capa receptora de tinta exterior             |
| 4 | Capa receptora de tinta exterior             |
| 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) una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre,
  - 5 b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de los mismos,
  - c) una tinta de inyección acuosa amarilla y
  - 10 d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón,en el que la tinta de inyección acuosa amarilla contiene un pigmento amarillo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Yellow 83, C.I. Pigment Yellow 97, C.I. Pigment Yellow 110, C.I. Pigment Yellow 120, C.I. Pigment Yellow 150, C.I. Pigment Yellow 151, C.I. Pigment Yellow 154, C.I. Pigment Yellow 155, C.I. Pigment Yellow 175, C.I. Pigment Yellow 180, C.I. Pigment Yellow 181, C.I. Pigment Yellow 194, C.I. Pigment Yellow 213, C.I. Pigment Yellow 214 y cristales mixtos de los mismos, un dispersante polimérico no iónico NID y un dispersante polimérico aniónico ID, en el que la proporción en peso R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID se encuentra entre 0,1 y 1,5.
- 15 2. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la reivindicación 1, en el que el pigmento amarillo es C.I. Pigment Yellow 150 o un cristal mixto del mismo.
- 20 3. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la reivindicación 1 o 2, en el que los grupos iónicos en el dispersante polimérico aniónico ID son grupos ácido carboxílico o sales de los mismos.
- 25 4. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el dispersante polimérico aniónico ID es un copolímero acrílico carboxilado o un copolímero de acrilato-estireno carboxilado.
5. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el dispersante polimérico no iónico NID es un copolímero de bloque acrílico.
- 30 6. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la proporción R del dispersante polimérico aniónico ID al dispersante polimérico no iónico NID se encuentra entre 0,3 y 1,0.
- 35 7. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el pigmento amarillo está presente en una cantidad de entre el 2,0% en peso y el 5,0% en peso de pigmento amarillo con respecto al peso total de la tinta de inyección.
- 40 8. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tamaño de partícula medio, como medido por dispersión de luz dinámica, se encuentra entre 100 y 200 nm.
9. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 que consta de:
  - a) una tinta de inyección acuosa cian que contiene un pigmento de ftalocianina de cobre,
  - 45 b) una tinta de inyección acuosa roja que contiene un pigmento rojo seleccionado del grupo que consta de C.I. Pigment Red 122, C.I. Pigment Red 176, C.I. Pigment Red 188, C.I. Pigment Red 207, C.I. Pigment Red 242, C.I. Pigment Red 254, C.I. Pigment Red 272 y cristales mixtos de los mismos.
  - c) una tinta de inyección acuosa amarilla según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y
  - 50 d) una tinta de inyección acuosa negra que contiene un pigmento de negro de carbón.
10. Conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según la reivindicación 9, en el que el pigmento rojo es C.I. Pigment Red 254 o un cristal mixto del mismo.
- 55 11. Procedimiento de impresión por inyección de tinta para la fabricación de 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 tintas de inyección acuosas pigmentadas del conjunto de tintas de inyección acuosas pigmentadas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 sobre el sustrato de papel que incluye una o más capas receptoras de tinta, y
  - 60 c) secar la imagen de color aplicada por chorro.
12. Procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11, en el que la aplicación por chorro de la imagen de color se lleva a cabo en un modo de múltiples pasadas.

- 13. Procedimiento para la fabricación de paneles decorativos que incluye el procedimiento de impresión por inyección de tinta según la reivindicación 11 o 12, en el que el sustrato de papel que tiene la imagen de color aplicada por chorro y secada se impregna con una resina termocurable.
- 5 14. Procedimiento para la 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 en un panel decorativo seleccionado del grupo que consta de paneles para suelos, paneles para cocinas, paneles para mobiliario y paneles para paredes.
- 10 15. Procedimiento para la fabricación de paneles decorativos según la reivindicación 13, en el que la capa protectora incluye una resina termocurable a base de melamina.



**Fig. 1**