

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 911**

51 Int. Cl.:

B41M 7/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012** **E 12175235 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015** **EP 2682273**

54 Título: **Métodos de barnizado por inyección de tinta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

VAN DYCK, GEERT;
DE MEUTTER, STEFAAN y
TILEMANS, DAVID

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 547 911 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

Métodos de barnizado por inyección de tinta

5 Campo de la invención

La presente invención hace referencia a métodos para aplicar un barniz a un sustrato, p. ej. a una imagen impresa, por impresión por inyección de tinta.

10 Antecedentes de la invención

Un barniz es un líquido transparente que se aplica a una superficie para darle un aspecto brillante. También puede diseñarse, mediante la adición de agentes 'mateantes', un barniz que produzca un lustre satinado o semibrillante. Estos agentes mateantes –denominados 'matting/flatting agents' en inglés– son sustancias particuladas que dispersan los rayos de luz que inciden sobre la superficie barnizada. Las partículas de agente mateante sobresalen de la capa de barniz, pero son invisibles al ojo humano. Esto requiere que las partículas de agente mateante tengan un tamaño medio de partícula de entre varias micras y decenas de micras. Esos tamaños de partícula tan grandes imposibilitan que la impresión por inyección de tinta de un barniz mate sea fiable, puesto que las boquillas de un cabezal de impresión por inyección de tinta tienen un diámetro de boquilla aproximadamente igual o menor que 30 μm . La ventaja principal de la impresión por inyección de tinta es que permite la impresión de datos variables.

En el documento US 2006230965 (HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN) se divulga un método de impresión offset, en el que se aplica un barniz brillante y transparente sobre la totalidad de la superficie impresa de una impresión utilizando una unidad de barnizado. Además, si se desea obtener un acabado mate, puede aplicarse también un barniz mate con un alto contenido de agente mateante formado por un silicato. Aunque fuese factible imprimir por inyección de tinta barnices agentes mateantes con un gran tamaño de partícula, el uso de dos barnices - un barniz mate y uno brillante- para controlar la brillantez de una impresión haría que una impresora de inyección de tinta fuese más compleja y cara.

En las reivindicaciones 12 y 13 del documento US 2010166975 (MGI) se da a conocer una tinta de inyección que contiene un aditivo con una granulometría inferior a 50 μm , en la que el aditivo incluye un agente mateante para obtener un barniz mate o satinado y/o escamas para obtener un barniz descamado, y en el que la tinta de inyección tiene una granulometría indicada para pasar por una boquilla cuando se deposita mediante un chorro de tinta sobre un sustrato impreso. No se divulga ningún ejemplo práctico de un barniz mate. Sin embargo, los agentes mateantes que tienen un tamaño de partícula de hasta 50 μm requieren implícitamente diámetros de boquilla en el cabezal de impresión por inyección de tinta mucho mayores que 50 μm para que la impresión por inyección de tinta sea fiable, por lo que también reducen drásticamente la resolución de impresión del barniz mate y la capacidad para controlar la brillantez de una parte específica de una imagen impresa.

En el documento US 2006021535 (HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN) se divulga un método de impresión curable por radiación y de posttratamiento de una impresión, en el que el posttratamiento implica ajustar el nivel de brillantez de la impresión mediante la aplicación sobre la impresión de partículas que hacen que la superficie de la tinta tenga un aspecto mate. Las partículas que presentan un diámetro de más de 5 μm se aplican utilizando un dispositivo de espolvoreo que cuenta con boquillas de polvo.

Con el aumento de la velocidad de impresión aparecen problemas de homogeneidad de la brillantez, tal como sucede p. ej. en la impresión por inyección de tinta de pasada única. En el documento EP 1930169 A (AGFA GRAPHICS) se da a conocer un método de impresión por inyección de tinta curable por radiación UV que emplea un primer conjunto de pasos de impresión durante los cuales tiene lugar un curado parcial, seguido de un segundo conjunto de pasos durante los cuales no tiene lugar ningún curado parcial para mejorar la homogeneidad de la brillantez.

Otro método para producir una superficie lisa, sin franjas y muy brillante consiste en usar un barniz UV que fluye rápidamente. En el documento US 2006198964 (HEIDELBERG DRUCKMASCHINEN) se divulga un método de barnizado por inyección de tinta de una impresión, que comprende la expulsión de gotas de barniz por una impresora de inyección de tinta sobre una superficie de la impresión, en el que las gotas de barniz son expulsadas formando un patrón de trama. De este modo, la cantidad requerida de barniz es menor que cuando se aplica una capa de barniz sobre toda la superficie de la impresión. La trama puede ser una trama FM o una AM. Esto permite evitar perturbar las estructuras de línea. Dependiendo de las características de flujo del barniz que se aplique, puede obtenerse un resultado brillante o mate. Para obtener un gran nivel de brillantez, se utiliza un barniz UV que tenga una viscosidad reducida y, por tanto, que fluya con facilidad, mientras que para obtener una superficie mate se emplea un barniz UV con una viscosidad elevada. Sin embargo, de nuevo se necesitan dos barnices para controlar la brillantez, incluyendo un barniz de mayor viscosidad, lo cual limita la velocidad de impresión. Los sistemas de impresión por inyección de tinta a escala industrial están sometidos a una demanda constante de velocidades de impresión cada vez más elevadas en combinación con una gran calidad de imagen. Los nuevos cabezales de impresión, diseñados para velocidades de impresión cada vez mayores, sólo funcionan con barnices y tintas de

inyección muy poco viscosos.

En el documento EP 2228230 A (XEROX) se da a conocer un método de control de la brillantez de una imagen mediante una microestructuración de una tinta y/o una capa superior, i.e. un barniz, mediante un curado no uniforme de la tinta y/o la capa superior, seguido por un curado por inundación. El curado no uniforme de la tinta y/o la capa superior se consigue mediante la aplicación de radiación a través de una máscara de malla o por curado láser por medio de la rasterización de una onda continua o de un láser pulsado. La incorporación de tales medios de curado hace que la impresora de inyección de tinta sea más compleja y cara. El micropatrón se aplica a la tinta y/o a la capa superior curables por radiación aportando una microrrugosidad a una o más partes de la tinta y/o de la capa superior curables por radiación. En la capa superior debe haber presente al menos un gelificante, lo cual tiene como resultado una composición de capa superior semejante a un sólido que, por debajo de 50°C, presenta una viscosidad aproximadamente de 10^3 a 10^7 mPa.s. Esto no sólo aumenta el consumo de energía de la impresora de inyección de tinta, sino que también impone restricciones al tipo de sustrato sobre el que puede imprimirse debido a su sensibilidad térmica.

En el documento US 2010/194837 A1 (RICOH) se divulga un método de grabación de imágenes que incluye la eyección de una tinta para formar una imagen sobre la superficie de una capa de grabación, y luego la aplicación de un líquido de impartición de brillantez sobre la superficie del medio de grabación.

En el documento GB 2423520 A (SUN CHEMICAL) se da a conocer una composición de recubrimiento curable por energía y pulverizable que comprende un monómero u oligómero de epóxido, un fotoiniciador catiónico y un carbonato cíclico, que puede ser un barniz que tenga una viscosidad de 7-50 mPa.s a 25°C cuando se formula para la impresión por inyección de tinta.

Microrrugosidad hace referencia a superficies marcadas por irregularidades y/o protuberancias imperceptibles a la vista y al tacto humanos normales y sin ayuda, superficies que son capaces de reflejar difusamente la luz.

Microestructuración hace referencia a una estructuración regular o irregular (p. ej. aleatoria) de una o más superficies caracterizadas por una microrrugosidad.

Existe todavía necesidad de contar con un método mejorado de barnizado por inyección de tinta de una impresión que sea capaz de controlar la brillantez de una impresión utilizando un único barniz de baja viscosidad que pueda imprimirse a alta velocidad y resolución y con gran fiabilidad sin necesidad de utilizar ningún agente mateante.

Resumen de la invención

Con el fin de superar los problemas descritos anteriormente, realizaciones preferidas de la presente invención proporcionan un método para barnizar un sustrato por impresión por inyección de tinta tal y como se define en la reivindicación 1.

Contrariamente a un prejuicio técnico muy extendido –tal y como queda ilustrado en los documentos US 2006198964 (HEIDELBERGER DRUCKMASCHINEN) y EP 1930169 A (AGFA GRAPHICS)–, se descubrió, sorprendentemente, que no sólo podía utilizarse un único barniz de baja viscosidad para mejorar la brillantez de un sustrato, sino también para reducir la brillantez sin necesidad de utilizar ningún agente mateante, si se eyectaba por chorro un micropatrón del barniz y se curaba rápidamente después de eyectar por chorro el barniz, introduciéndose así una microrrugosidad en el sustrato. El barniz de baja viscosidad también permitió la impresión a alta velocidad y resolución y con gran fiabilidad.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 se ilustra la reflexión especular de una superficie lisa de un sustrato 70. Unos rayos de luz incidentes 75 se reflejan sustancialmente de la misma manera a la que se visualizan unos rayos de luz reflejados 76, lo que, por tanto, le confiere al sustrato 70 un aspecto brillante.

En la Figura 2 se ilustra la reflexión difusa de una superficie que presenta una microrrugosidad 71. Unos rayos de luz incidentes 75 se reflejan de manera sustancialmente distinta a la que se visualizan unos rayos de luz reflejados 77, lo que, por tanto, le confiere al sustrato 71 un aspecto mate.

Descripción de realizaciones

Definiciones

El término “impresión” hace referencia a una imagen impresa acabada sobre un sustrato que se realiza utilizando todos los datos de imagen que forman la imagen. La imagen puede contener ilustraciones, texto o cualquier otro

objeto que pueda imprimirse.

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 C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquenilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquenilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquinilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquinilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo aralquilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo fenilo o naftilo que incluye uno, dos o más grupos alquilo C₁ a C₆.

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alcarilo sustituido o no sustituido es preferiblemente un grupo alquilo C₁ a C₆ que incluye un grupo fenilo o naftilo.

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

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

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

Salvo que se especifique lo contrario, un grupo alquilo sustituido, un grupo alquenilo sustituido, un grupo alquinilo sustituido, un grupo aralquilo, un grupo alcarilo sustituido, un grupo arilo sustituido y un grupo heteroarilo sustituido son preferiblemente sustituidos por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que consta de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y terc.-butil, éster, amida, éter, tioéter, cetona, aldehído, sulfóxido, sulfona, éster de sulfonato, sulfonamida, -Cl, -Br, -I, -OH, -SH, -CN y -NO₂.

Sustratos

El sustrato es el material de base sobre el que se imprime por inyección de tinta el barniz, y puede ser un objeto sustancialmente plano, tal como una valla publicitaria o una puerta, o puede ser un objeto tridimensional, tal como un jarrón.

A un objeto tridimensional se le puede aplicar un barniz brillante o mate por revestimiento por pulverización, pero, a diferencia de la impresión por inyección de tinta, durante el proceso se derrama mucho material.

No existen restricciones en cuanto al sustrato utilizado en los métodos de barnizado por inyección de tinta según la invención, y este incluye receptores de tinta típicos tales como el papel y las películas, los materiales de envasado (de alimentos), el metal, el vidrio y otros materiales por el estilo.

En una realización preferida, el sustrato es una impresión. Una impresión es una imagen impresa acabada que se realiza utilizando todos los datos de imagen que forman la imagen. La imagen puede contener ilustraciones, texto o cualquier otro objeto que pueda imprimirse. La impresión puede realizarse mediante cualquier técnica conocida, incluyendo las impresiones offset, flexográfica, electrográfica y por inyección de tinta, pero preferiblemente se realiza por impresión por inyección de tinta curable por radiación, más preferiblemente por impresión por inyección de tinta curable por radiación UV. La impresión por inyección de tinta curable por radiación permite imprimir sobre sustratos sustancialmente no absorbentes.

Una impresión o un sustrato presenta una 'cobertura' particular con gotas de tinta o de barniz; p. ej., una cobertura de un 40% de tinta significa que una parte de la superficie de la impresión (o de la superficie del sustrato) está cubierta por la tinta en cuestión. Con una cobertura del 100%, la superficie está cubierta al máximo por la tinta en cuestión. Una impresión puede tener p. ej. una cobertura de un 40% de tinta negra y de un 100% de tinta amarilla. En la impresión por inyección de tinta, la parte exacta de la superficie que está cubierta también depende de la

extensión de la tinta sobre la superficie del receptor de tinta; en caso de una gran extensión, estará cubierta una parte más grande de la superficie. Por ejemplo, en las configuraciones de impresora de inyección de tinta de pasada única habituales se obtendrá una cobertura máxima de un 100% con una tinta específica, tal como una tinta negra, haciendo que todas las boquillas disparen con tinta negra, mientras que se obtendrá una cobertura de un 40% con tinta negra disparando un 40% de las boquillas con tinta negra.

Métodos de barnizado por inyección de tinta

El método de barnizado por inyección de tinta de un sustrato según un primer aspecto de la presente invención incluye los pasos de a) eyectar por chorro un micropatrón de un barniz que tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹ sobre una parte de dicho sustrato mediante uno o más cabezales de impresión que tienen boquillas con un diámetro de boquilla de no más de 30 µm; y b) curar el micropatrón en menos de 500 milisegundos tras la eyección por chorro, proporcionándosele así una microrrugosidad a dicha parte de dicho sustrato.

Un barniz con una viscosidad muy baja de menos de 30 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹ permite una impresión por inyección de tinta rápida utilizando uno o más cabezales de impresión que tienen boquillas con diámetros de boquilla pequeños.

Los cabezales de impresión tienen boquillas con un diámetro de boquilla no superior a 30 µm, preferiblemente no superior a 25 µm, más preferiblemente no superior a 22 µm y lo más preferiblemente no superior a 20 µm. Un diámetro de boquilla pequeño permite producir un pequeño tamaño de gota del barniz y, por tanto, una impresión por inyección de tinta de alta resolución. El tamaño de gota es preferiblemente no mayor que 6 pL, más preferiblemente no mayor que 4 pL. Para tamaños de gota pequeños, se emplea preferiblemente una resolución de imagen elevada, tal como 1200 x 1200 ppp (dpi).

El barniz se aplica al menos a una parte del sustrato, pero, naturalmente, la parte del sustrato puede ser, en algunas realizaciones, todo el sustrato, especialmente en el caso de una impresión.

El curado del micropatrón de barniz se realiza en menos de 500 milisegundos tras la eyección por chorro del barniz, más preferiblemente en menos de 250 milisegundos tras la eyección por chorro del barniz y lo más preferiblemente en menos de 150 milisegundos tras la eyección por chorro del barniz. El curado rápido evita la extensión rápida de gotas de barniz de pequeño tamaño de gota sobre un sustrato con una impresión por inyección de tinta de alta resolución.

En una realización, el micropatrón incluye una pluralidad de gotas de barniz que tienen un primer tamaño de gota y una pluralidad de gotas de barniz que tienen un segundo tamaño de gota más grande que dicho primer tamaño de gota. Preferiblemente, el barniz cuenta con tres, cuatro o más tamaños de gota distintos. Tal técnica recibe el nombre de impresión por inyección de tinta en escala de grises, en la que varias gotitas son eyectadas por un cabezal de impresión y se fusionan durante su vuelo para formar una gota individual más grande.

En otra realización, el micropatrón es eyectado por chorro por uno o más cabezales de impresión por inyección de tinta en escala binaria o de grises empleando un único tamaño de gota de tinta.

En una realización preferida, el micropatrón tiene una cobertura de entre un 40% y un 80% de dicha parte de dicha impresión, más preferiblemente una cobertura de entre un 50% y un 70% de dicha parte de dicha impresión. Con tal cobertura con barniz, existen diferencias mínimas de brillantez sobre una impresión que presenta una cobertura con tinta muy variable.

La impresión se imprime preferiblemente por impresión por inyección de tinta de una o más tintas de inyección curables por radiación. Los datos de imagen para imprimir las una o más tintas de inyección curables por radiación se utilizan entonces preferiblemente para determinar una ubicación para el micropatrón del barniz. Por ejemplo, en una realización, el micropatrón preferiblemente se eyecta por chorro sobre aquellas zonas que presentan la mayor cobertura con tinta, i.e. el micropatrón se eyecta por chorro sobre una parte de dicha impresión que tiene la mayor cantidad de tinta de inyección curable por radiación por unidad de área superficial.

Los datos de imagen pueden usarse para obtener un mismo nivel de brillantez en todo el nivel, por ejemplo, una imagen completamente mate. No obstante, los datos de imagen también pueden emplearse para obtener distintos aspectos de brillantez en la imagen, p. ej., un coche deportivo brillante y lustroso sobre un fondo mate, con fines publicitarios.

En una realización preferida, el micropatrón del barniz se cura mediante un curado por radiación uniforme.

En una realización preferida, el barniz se eyecta por chorro utilizando uno o más cabezales de impresión por inyección de tinta de alta resolución que tienen un diámetro de boquilla de no más de 30 µm, preferiblemente de no más de 25 µm o de 20 µm. Esto permite conseguir un micropatrón que confiere de manera eficiente una

microrrugosidad a una pequeña parte de dicha impresión. Además, los diámetros de boquilla mayores que 30 μm tienen como resultado una elevada granulosisidad.

5 Según otro aspecto de la invención, la invención proporciona en una realización un sustrato barnizado, p. ej. un material de impresión barnizado, obtenido mediante un método según el primer aspecto de la invención.

Barnices

10 El barniz es preferiblemente un líquido curable por radiación transparente e incoloro, más preferiblemente un líquido curable por radicales libres. La adición de material particulado de gran tamaño, tal como un agente mateante, a un barniz da lugar por lo general a una capa curada traslúcida, o incluso opaca, en vez de a la capa transparente deseada. Una capa de barniz curada transparente permite inspeccionar o tener una buena visión de p. ej. una impresión debajo de la capa de barniz.

15 En una realización preferida, el barniz no contiene o contiene menos de un 0,1% en peso de material particulado con respecto al peso total del barniz que tenga un tamaño medio mayor que un 10% del diámetro de boquilla medido por difracción láser. En una realización más preferida, el barniz no contiene material particulado con respecto al peso total del barniz que tenga un tamaño medio mayor que un 10% del diámetro de boquilla medido por difracción láser. En una realización muy preferida, el barniz no contiene nada de material particulado.

20 El material particulado puede tener formas diferentes, tales como una forma globular o una forma acicular. Aunque un material particulado con forma acicular y un tamaño igual o mayor que el diámetro de boquilla todavía podrá deslizar por el interior de la boquilla y permitir el pleno funcionamiento de un cabezal de impresión, un material particulado globular que tenga un diámetro igual o mayor que el diámetro de boquilla impedirá que dispare una boquilla de un cabezal de impresión. Una boquilla que falle de esta manera dará lugar a diferencias de brillantez y a artefactos de imagen no deseados. Por lo tanto, preferiblemente el barniz no contiene material particulado con un tamaño mayor que el diámetro de boquilla del uno o más cabezales de impresión, más preferiblemente el barniz no contiene material particulado con un tamaño mayor que un 70% del diámetro de boquilla del uno o más cabezales de impresión y lo más preferiblemente el barniz no contiene material particulado con un tamaño mayor que un 50% del diámetro de boquilla del uno o más cabezales de impresión.

25 En otra realización, el barniz puede contener material particulado de pequeño tamaño. Un barniz amarillento o un barniz que se vuelva amarillo al curarse con radiación puede utilizarse ventajosamente para darle a un sustrato, tal como una impresión, un aspecto antiguo. Un aspecto antiguo es comercialmente deseable p. ej. para darle a un mueble un aspecto antiguo o para hacer que una fotografía o una impresión parezca envejecida.

30 En una realización, el barniz contiene un pigmento de color amarillo que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm determinado por difracción láser. Un tamaño medio de partícula tan pequeño no sólo permite imprimir con cabezales de impresión con diámetros de boquilla iguales o menores que 30 μm , sino que, también, que el barniz siga siendo transparente para que todavía puedan verse claramente los colores debajo del barniz. Si se utiliza un pigmento de color amarillo en el barniz, preferiblemente se empleará un dispersante polimérico similar a los que se divulgan más adelante en el presente documento para las tintas de inyección curables por radiación. Pigmentos amarillos adecuados incluyen los que se dan a conocer más adelante para las tintas de inyección curables por radiación.

35 En otra realización, el barniz incluye un fotoiniciador de fotoamarillamiento, preferiblemente un fotoiniciador de tioxantona. Generalmente, un fotoiniciador de este tipo produce un intenso efecto de fotoamarillamiento, pero también permite un curado rápido en menos de 500 milisegundos, p. ej. por medio de lámparas LED UV.

40 En aún otra realización puede usarse una combinación de un fotoiniciador de fotoamarillamiento y un pigmento de color amarillo que tiene un tamaño medio de partícula de menos de 200 nm, como determinado por difracción láser.

45 La tensión superficial estática del barniz es preferiblemente de entre 20 y 40 mN/m, más preferiblemente de entre 22 y 35 mN/m. Preferiblemente, no es superior a 40 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad. La tensión superficial estática se mide, preferiblemente, usando un tensiómetro KRÜSS K9 de KRÜSS GmbH, Alemania, a una temperatura de 25 °C tras 60 segundos

50 El barniz contiene además, preferiblemente, al menos un tensioactivo para que la tensión superficial dinámica no sea mayor que 30 mN/m medida por tensiometría de presión de burbuja máxima a una edad superficial de 50 ms y a 25 °C. La tensión superficial dinámica (DST) se mide mediante un Bubble Pressure Tensiometer BP2, disponible a través de KRÜSS. Se coloca el barniz en un recipiente termostático del tensiómetro a una temperatura de 25 °C. Se sumergió un capilar de vidrio silanizado con un radio de capilar de 0,22 mm a una profundidad de 10 mm en el barniz. Se mide la tensión superficial dinámica en función a la edad de superficie utilizando el software Labdesk y aire como gas formador de burbujas.

55 En una realización preferida, la tensión superficial dinámica de la tinta es inferior o igual a la tensión superficial

dinámica del barniz.

5 Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad del barniz a una temperatura de 45 °C es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 1 y 10 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70 °C, más preferiblemente entre 25 y 50 °C y lo más preferiblemente entre 35 y 45 °C.

10 El barniz puede contener los mismos ingredientes que los que se divulgan más adelante en el presente documento para las tintas de inyección curables por radiación. Sin embargo, con la excepción de un barniz amarillento, el barniz preferiblemente no contiene un colorante.

Tintas de inyección

15 Preferiblemente, las tintas de inyección usadas en una realización preferida del método de la presente invención son tintas de inyección curables por radiación, más preferiblemente tintas de inyección curables por radicales libres.

20 La tensión superficial estática de la tinta de inyección es preferiblemente de entre 20 y 40 mN/m, más preferiblemente de entre 22 y 35 mN/m. Preferiblemente, es de 20 mN/m o superior desde el punto de vista de la capacidad de impresión mediante una segunda tinta de inyección curable por radiación y, preferiblemente, no es superior a 30 mN/m desde el punto de vista de la humectabilidad.

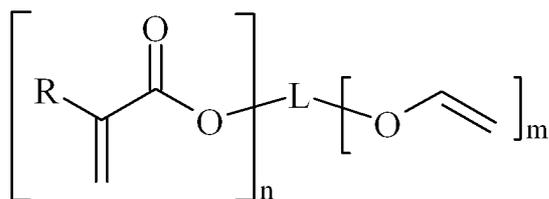
25 La tinta de inyección contiene además, preferiblemente, al menos un tensioactivo para que la tensión superficial dinámica no sea mayor que 30 mN/m medida por tensiometría de presión de burbuja máxima a una edad superficial de 50 ms y a 25 °C.

30 Para obtener una buena capacidad de eyección y una impresión por inyección de tinta rápida, la viscosidad de la tinta de inyección a una temperatura de 45 °C es preferiblemente inferior a 30 mPa.s, más preferiblemente inferior a 15 mPa.s y lo más preferiblemente entre 1 y 10 mPa.s, todo ello a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹. Una temperatura de eyección preferida está comprendida entre 10 y 70 °C, más preferiblemente entre 25 y 50 °C y lo más preferiblemente entre 35 y 45 °C.

Monómeros de acrilato de viniléter

35 Preferiblemente, el barniz curable por radiación y/o la tinta de inyección curable por radiación incluye un monómero de (met)acrilato de viniléter. Los monómeros de (met)acrilato de viniléter permiten preparar composiciones curables por radiación de viscosidad extremadamente baja.

40 El monómero de (met)acrilato de viniléter es preferiblemente representado por la Fórmula (VA-I):



Fórmula (VA-I)

en la que

45 R representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo,
L representa un grupo de enlace que comprende al menos un átomo de carbono, y
n y m representan independientemente un valor de 1 a 5.

50 Preferiblemente, el barniz curable por radiación y/o la tinta de inyección curable por radiación incluye acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)-etilo como monómero de (met)acrilato de viniléter.

55 En una realización preferida, la cantidad del monómero de (met)acrilato de viniléter en el barniz curable por radiación y/o en la tinta de inyección curable por radiación es de entre el 20% en peso y el 90% en peso, más preferiblemente de entre el 25% en peso y el 80% en peso y lo más preferiblemente de entre el 30% en peso y el 70% en peso, todo con respecto al peso total del barniz curable por radiación o la tinta de inyección curable por radiación.

Otros compuestos polimerizables

Preferiblemente, el barniz y las tintas de inyección curables por radiación contienen un compuesto polimerizable por

radicales libres. También pueden utilizarse compuestos catiónicamente polimerizables, pero, por lo general, tienen una velocidad de curado más lenta. Para obtener un micropatrón de un barniz que confiera una microrrugosidad a una impresión en menos de 500 milisegundos, se emplea ventajosamente la velocidad de curado de compuestos polimerizables por radicales.

También puede utilizarse una combinación de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros que pueden poseer diferentes grados de funcionalidad. Puede emplearse una mezcla que incluya combinaciones de monómeros, oligómeros y/o prepolímeros mono-, di- o trifuncionales y de una funcionalidad superior. La viscosidad de la tinta de inyección y del barniz puede ajustarse variando la proporción entre los monómeros y los oligómeros. Son monómeros y oligómeros particularmente preferidos aquellos listados en los párrafos [0106] a [0115] del documento EP 1911814 A (AGFA).

Para conseguir velocidades de impresión elevadas, se utilizan monómeros de baja viscosidad para que la tinta de inyección curable por radiación y el barniz puedan tener una baja viscosidad. Un monómero de baja viscosidad comúnmente utilizado es el (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo. Sin embargo, la impresión por inyección de tinta a escala industrial también requiere una elevada fiabilidad que permita la incorporación del sistema de impresión por inyección de tinta a una cadena de fabricación.

Se descubrió que un recipiente de acrilato de tetrahidrofurfurilo mantenido a 40°C durante 100 horas perdió un 40% de su peso. Los cabezales de impresión en el método de la presente invención operan preferiblemente a temperaturas de entre 35°C y 45°C. Una elevada evaporación de (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo de una boquilla de cabezal de impresión durante un modo en reposo de la impresora de inyección de tinta da lugar a un aumento inadmisiblemente de la viscosidad de la tinta de inyección en el cabezal de impresión y posteriormente a fallos de eyección del cabezal de impresión (mala latencia). En el barniz y las tintas de inyección curables por radiación se emplean preferiblemente monómeros de baja viscosidad que presentan tasas de evaporación reducidas, tales como los (met)acrilatos de viniléter. Por ejemplo, el acrilato de 2-(2-viniloxietoxi)etilo (VEEA) mantenido a 40°C durante 100 horas pierde únicamente un 8% de su peso.

En una realización preferida, los monómeros en la tinta de inyección curable por radiación que tienen una viscosidad inferior a 15 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹ pierden menos de un 15% de su peso cuando se mantienen a 40°C durante 100 horas en un recipiente cúbico abierto.

Otra ventaja del VEEA es que es un monómero bifuncional que tiene dos grupos polimerizables distintos, concretamente un grupo acrilato y un grupo éter. Esto permite controlar mejor la tasa de polimerización, gracias a lo cual se reduce la cantidad de monómero migrable y extraíble. Esto reduce los riesgos para la salud de los operadores de impresoras de inyección de tinta o permite la impresión de p. ej. materiales de envasado de alimentos que estén sometidos a estrictas normas de seguridad.

En una realización preferida, la tinta de inyección curable por radiación o el barniz curable por radiación incluye un monómero u oligómero que incluye al menos un grupo acrilato y al menos un grupo polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consta de un grupo éter alílico, un grupo éster alílico, un grupo carbonato alílico, un grupo viniléter, un grupo viniléster, un grupo vinilcarbonato, un grupo fumarato y un grupo maleato. En el documento EP 2053101 A (AGFA) se divulgan ejemplos adecuados de monómeros y oligómeros.

En una realización preferida, la composición polimerizable de la tinta de inyección curable por radiación y/o del barniz curable por radiación consta esencialmente de a) 25-100% en peso de uno o más compuestos polimerizables A que comprenden al menos un grupo acrilato y al menos un segundo grupo funcional polimerizable etilénicamente insaturado seleccionado del grupo que consiste en un grupo viniléter, un grupo aliléter y un grupo aliléster, b) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables B seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos monofuncionales y acrilatos difuncionales, y c) 0-55% en peso de uno o más compuestos polimerizables C seleccionado(s) del grupo que consiste en acrilatos trifuncionales, acrilatos tetrafuncionales, acrilatos pentafuncionales y acrilatos hexafuncionales, con la condición de que si el porcentaje en peso de los compuestos B es > 24% en peso, el porcentaje en peso de los compuestos C sea > 1% en peso, y en el que todos los porcentajes en peso de A, B y C están basados en el peso total de la composición polimerizable, y con la condición de que al menos un compuesto polimerizable B o C sea presente en la composición polimerizable cuando la tinta de inyección curable por radiación no contiene un iniciador. Una composición así permite conseguir una impresión por inyección de tinta segura sobre materiales de envasado de alimentos.

Los monómeros y oligómeros utilizados en las tintas de inyección curables por radiación son preferiblemente compuestos purificados sin impurezas, o con una cantidad mínima de ellas, y más particularmente sin impurezas carcinogénicas, mutagénicas o reprotóxicas. Las impurezas suelen ser compuestos derivados generados durante la síntesis del compuesto polimerizable. En ocasiones, sin embargo, pueden añadirse deliberadamente determinados compuestos a compuestos polimerizables puros en cantidades inocuas, como por ejemplo inhibidores o estabilizadores de polimerización.

La tinta de inyección o el barniz curable por radiación contiene entre el 60% en peso y el 95% en peso de

compuestos polimerizables, más preferiblemente entre el 70% en peso y el 90% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total de la tinta de inyección o del barniz curable por radiación. Un barniz puede incluir hasta el 99% en peso de compuestos polimerizables con respecto al peso total del barniz curable por radiación.

5

Colorantes

La tinta de inyección curable por radiación puede ser una tinta de inyección curable por radiación clara, pero contiene, preferiblemente, al menos un colorante. El colorante es preferiblemente un tinte o un pigmento, lo más preferiblemente un pigmento.

10

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

15

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

Entre los pigmentos preferidos se incluyen, como pigmentos de color rojo o magenta, Pigment Red 3, 5, 19, 22, 31, 38, 43, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 48:5, 49:1, 53:1, 57:1, 57:2, 58:4, 63:1, 81, 81:1, 81:2, 81:3, 81:4, 88, 104, 108, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 166, 168, 169, 170, 177, 178, 179, 184, 185, 208, 216, 226, 257, Pigment Violet 3, 19, 23, 29, 30, 37, 50, 88, Pigment Orange 13, 16, 20, 36, como pigmentos de color azul o cianógeno, Pigment Blue 1, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 17-1, 22, 27, 28, 29, 36, 60, como pigmentos de color verde, Pigment Green 7, 26, 36, 50, como pigmentos de color amarillo, Pigment Yellow 1, 3, 12, 13, 14, 17, 34, 35, 37, 55, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 108, 109, 110, 137, 138, 139, 153, 154, 155, 157, 166, 167, 168, 180, 185, 193, como pigmentos de color negro, Pigment Black 7, 28, 26, y como pigmentos de color blanco, Pigment White 6, 18 y 21.

20

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

30

También es posible utilizar mezclas de pigmentos. Por ejemplo, la tinta de inyección curable por radiación incluye un pigmento negro y al menos un pigmento seleccionado de entre el grupo formado por un pigmento azul, un pigmento cian, un pigmento magenta y un pigmento rojo. Se vio que una tinta de inyección negra de este tipo era más legible y escaneable sobre una bolsa transparente de polipropileno para la perfusión.

35

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

40

El tamaño medio en número de la partícula de pigmento es preferiblemente de entre 0,050 y 1 μm , más preferiblemente de entre 0,070 y 0,300 μm y particularmente preferiblemente de entre 0,080 y 0,200 μm . Lo más preferiblemente, el tamaño medio en número de la partícula de pigmento no supera los 0,200 μm . Un tamaño de partícula medio inferior a 0,050 μm es menos deseable a causa de la disminución de la solidez a la luz, aunque lo es también porque las partículas de pigmento de tamaño muy reducido o las moléculas de pigmento individuales de las mismas siguen presentando la posibilidad de extracción en las aplicaciones de envasado de alimentos. El tamaño de partícula medio de las partículas de pigmento se determina con un Brookhaven Instruments Particle Sizer BI90plus basado en el principio de dispersión de luz dinámica. La tinta se diluye con acetato de etilo a una concentración de pigmento del 0,002% en peso. Los ajustes de medición del BI90plus son: 5 ensayos a 23 °C, ángulo de 90°, longitud de onda de 635 nm y gráficos = función de corrección.

45

Sin embargo, en el caso de tintas de inyección de pigmento blanco, el diámetro medio en número de partícula del pigmento blanco es preferiblemente de entre 50 y 500 nm, más preferiblemente de entre 150 y 400 nm y lo más preferiblemente de entre 200 y 350 nm. No es posible obtener una potencia de cobertura suficiente cuando el diámetro medio es inferior a 50 nm, y la capacidad de almacenamiento y la idoneidad de eyección de la tinta tienden a degradarse cuando el diámetro medio supera los 500 nm. La determinación del diámetro de partícula medio en número se realiza más adecuadamente mediante espectroscopia de correlación de fotones a una longitud de onda de 633 nm utilizando un láser de HeNe de 4 mW en una muestra diluida de la tinta de inyección pigmentada. Se utilizó el analizador de tamaño de partícula adecuado Malvern™ nano-S, disponible a través de Goffin-Meyvis. Para

50

preparar una muestra puede, por ejemplo, añadirse una gota de tinta a una cubeta con un contenido de 1,5 ml de acetato de etilo y mezclar hasta obtener un producto homogéneo. El tamaño de partícula medido es el valor medio de 3 mediciones consecutivas, consistente en 6 ensayos de 20 segundos.

5 La Tabla 2 en el párrafo [0116] del documento WO 2008/074548 (AGFA) describe pigmentos blancos adecuados. El pigmento blanco es preferiblemente un pigmento con un índice de refracción superior a 1,60. Los pigmentos blancos pueden emplearse individualmente o en combinación. Para el pigmento con un índice de refracción superior a 1,60 se emplea preferiblemente dióxido de titanio. Los párrafos [0117] y [0118] del documento WO 2008/074548 (AGFA) describen pigmentos de dióxido de titanio adecuados.

10 Preferiblemente, los pigmentos están presentes en una proporción del 0,01 al 15% en peso, más preferiblemente en una proporción del 0,05 al 10% en peso y lo más preferiblemente en una proporción del 0,1 al 8% en peso con respecto al peso total de la dispersión de pigmento. Para las dispersiones de pigmento blanco, el pigmento blanco está presente, preferiblemente, en una proporción del 3% al 40%, más preferiblemente en una proporción del 5% al 15% en peso con respecto al peso de la dispersión de pigmento. Una proporción inferior al 3% en peso no permite obtener la potencia de cobertura suficiente y normalmente presenta una estabilidad de almacenamiento y una capacidad de eyección muy deficientes.

20 La tinta de inyección curable por radiación puede ser parte de un conjunto de tintas de inyección. Preferiblemente, el conjunto de tintas de inyección comprende al menos una tinta curable amarilla (Y), al menos una tinta curable cian (C) y al menos una tinta curable magenta (M) y preferiblemente también al menos una tinta curable negra (K). Además, el conjunto de tintas de inyección CMYK curables puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul y/o naranja para aumentar adicionalmente la gama de colores de la imagen. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de inyección de densidad total y de baja densidad.

25 La combinación de tintas oscuras y claras y/o tintas negras y grises permite mejorar la calidad de la imagen al reducir la granularidad.

Dispersantes poliméricos

30 Preferiblemente, la tinta de inyección curable por radiación contiene un dispersante, más preferiblemente un dispersante polimérico, para dispersar el pigmento. La tinta de inyección curable por radiación pigmentada puede contener un sinergista de dispersión con el fin de mejorar la calidad y estabilidad de dispersión de la tinta. Puede usarse una mezcla de sinergistas de dispersión para mejorar aún más la estabilidad de la dispersión.

35 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:

- 40
- 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),
- 45
- copolímeros de bloque (por ejemplo, monómeros A y B polimerizados en AAAAABBBBBB) en los que la longitud de bloque de cada uno de los bloques (2, 3, 4, 5 o incluso más) es importante para la capacidad de dispersión del dispersante polimérico,
 - copolímeros de injerto (copolímeros de injerto consistentes en una estructura básica polimérica con cadenas laterales poliméricas unidas a la cadena principal), y
- 50
- formas mixtas de estos polímeros, como por ejemplo copolímeros de bloque en gradiente.

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

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

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

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

Los siguientes son ejemplos comerciales de dispersantes poliméricos:

65

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

10 Los dispersantes poliméricos particularmente preferidos incluyen los dispersantes Solisperse™, de NOVEON, los dispersantes Efka™, de CIBA SPECIALTY CHEMICALS INC, y los dispersantes Disperbyk™, de BYK CHEMIE GMBH. Los dispersantes particularmente preferidos son Solisperse™ 32000, 35000 y 39000, de NOVEON. El dispersante polimérico se utiliza, preferiblemente, en una proporción del 2 al 600% en peso, más preferiblemente del 5 al 200% en peso y lo más preferiblemente del 50 al 90% en peso con respecto al peso del pigmento.

Fotoiniciadores y coiniciadores

20 Preferiblemente, la tinta de inyección y el barniz curable por radiación también contiene un iniciador. El iniciador típicamente inicia la reacción de polimerización. El iniciador puede ser un iniciador térmico, pero es preferiblemente un fotoiniciador. El fotoiniciador requiere menos energía para activar que los monómeros, oligómeros y/o prepolímeros para formar el polímero.

25 En el barniz se puede utilizar un fotoiniciador de fotoamarillamiento para darle a una impresión un aspecto antiguo. Sin embargo, en el barniz y las tintas de inyección se utiliza preferiblemente un fotoiniciador que no produzca o produzca muy poco fotoamarillamiento.

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

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

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

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

55 Para una tinta de inyección o un barniz curable por radiación de baja difusión, el fotoiniciador es preferiblemente lo que se denomina un fotoiniciador de difusión con impedimento. Un fotoiniciador de difusión con impedimento es un fotoiniciador que presenta una movilidad muy inferior en una capa curada de la tinta o del barniz que un fotoiniciador monofuncional, como por ejemplo benzofenona. Pueden emplearse varios métodos para reducir la movilidad del fotoiniciador. Uno de ellos consiste en aumentar el peso molecular del fotoiniciador con el fin de reducir la velocidad de difusión, por ejemplo fotoiniciadores poliméricos. Otro de ellos es aumentar su reactividad con el fin de integrarlo en la red de polimerización, por ejemplo, emplear fotoiniciadores multifuncionales (que comprenden 2, 3 o más grupos fotoiniciadores) y fotoiniciadores polimerizables.

65 El fotoiniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de fotoiniciadores multifuncionales no poliméricos, fotoiniciadores oligoméricos o poliméricos y fotoiniciadores polimerizables. Los fotoiniciadores di- o multifuncionales no poliméricos se consideran tener un peso molecular de entre 300 y 900

Dalton. Los fotoiniciadores monofuncionales no polimerizables con un peso molecular en este rango no son fotoiniciadores de difusión con impedimento. Lo más preferiblemente, el fotoiniciador de difusión con impedimento es un iniciador polimerizable o un fotoiniciador polimérico.

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

10 Un fotoiniciador de difusión con impedimento preferido contiene uno o más grupos funcionales fotoiniciadores derivados de un iniciador del tipo Norrish II seleccionado del grupo que consta de benzofenonas, tioxantonas, 1,2-dicetonas y antraquinonas.

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

20 Otros fotoiniciadores polimerizables preferidos son aquellos descritos en el documento EP 2161264 A (AGFA). Una cantidad preferida de fotoiniciador es de entre el 0 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta o del barniz curable por radiación, más preferiblemente de entre el 0,1 y el 20% en peso con respecto al peso total de la tinta o del barniz curable por radiación, y lo más preferiblemente de entre el 0,3 y el 15% en peso con respecto al peso total de la tinta o del barniz curable por radiación.

25 En una realización muy preferida, la tinta de inyección curable por radiación comprende un fotoiniciador de tioxantona polimerizable o polimérico y un fotoiniciador de polimerización basado en óxido de acilfosfina, más preferiblemente un fotoiniciador basado en óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina.

30 Fotoiniciadores tales como el fotoiniciador óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina son monofuncionales, pero están permitidos por la Ordenanza Suiza SR 817.023.21 sobre objetos y materiales debido a su nivel de toxicidad extremadamente bajo.

Con el fin de aumentar la fotosensibilidad adicionalmente, la tinta o el barniz curable por radiación puede contener, además, co-iniciadores. Ejemplos adecuados de co-iniciadores pueden categorizarse en tres grupos:

35 (1) aminas alifáticas terciarias tales como metildietanolamina, dimetiletanolamina, trietanolamina, trietilamina y N-metilmorfolina,

(2) aminas aromáticas tales como amilparadimetilaminobenzoato, 2-n-butoxietil-4-(dimetilamino) benzoato, 2-(dimetilamino)etilbenzoato, etil-4-(dimetilamino)benzoato y 2-etilhexil-4-(dimetilamino)benzoato, y

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

Se prefieren aminobenzoatos como co-iniciadores.

45 Cuando se utilizan uno o más co-iniciadores en la tinta de inyección curable por radiación o el barniz curable por radiación, estos co-iniciadores son preferiblemente, por razones de seguridad, co-iniciadores de difusión con impedimento.

50 Un co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona preferiblemente del grupo que consta de co-iniciadores di- o multifuncionales no poliméricos, co-iniciadores oligoméricos o poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento se selecciona del grupo que consta de co-iniciadores poliméricos y co-iniciadores polimerizables. Lo más preferiblemente, el co-iniciador de difusión con impedimento es un co-iniciador polimerizable que comprende al menos un grupo (met)acrilato, más preferiblemente al menos un grupo acrilato.

55 La tinta de inyección curable por radiación comprende preferiblemente un co-iniciador polimerizable o polimérico basado en amina terciaria.

Algunos co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos son los co-iniciadores polimerizables descritos en EP 2053101 A (AGFA) en los párrafos [0088] y [0097].

60 Co-iniciadores de difusión con impedimento preferidos poseen una arquitectura polimérica dendrítica, más preferiblemente una arquitectura polimérica hiperramificada. Algunos co-iniciadores poliméricos hiperramificados preferidos se describen en el documento US 2006014848 (AGFA).

65 La cantidad preferida del co-iniciador de difusión con impedimento en la tinta de inyección o el barniz curable por radiación es de entre el 0,1 y el 50% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección o del barniz, más preferiblemente de entre el 0,5 y el 25% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección o del barniz y lo

más preferiblemente de entre el 1 y el 10% en peso con respecto al peso total de la tinta de inyección o del barniz.

Inhibidores de polimerización

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

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

15 Puesto que la adición excesiva de estos inhibidores de polimerización puede reducir la sensibilidad de la tinta al curado, es preferible que se determine la cantidad capaz de evitar la polimerización antes del mezclado. Preferiblemente, la cantidad de un inhibidor de polimerización es inferior al 2% en peso con respecto al peso total del barniz o de la tinta de inyección.

Tensioactivos

20 El barniz y las tintas de inyección curables por radiación pueden contener al menos un tensioactivo. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico, no iónico o zwitteriónico y suele añadirse en una cantidad total inferior al 3% en peso con respecto al peso total de la tinta y, particularmente, en una cantidad total inferior al 1% en peso con respecto al peso total del barniz o de la tinta de inyección.

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

30 Los tensioactivos preferidos se seleccionan entre tensioactivos de flúor (tales como hidrocarburos fluorados) y tensioactivos de silicona. Las tensioactivos de silicona son preferiblemente siloxanos y pueden ser alcoxiladas, modificadas con poliéter, hidroxí funcionales modificadas con poliéter, modificadas con amina, modificadas con epoxi y otras modificaciones o combinaciones de los mismos. Los siloxanos preferidos son poliméricos, por ejemplo polidimetilsiloxanos.

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

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

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

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

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

Preparación de tintas de inyección

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

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

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

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

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

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

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

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

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

En general, es deseable preparar las tintas de inyección en forma de una molienda de molino concentrada, la cual debe diluirse posteriormente en la concentración apropiada para su utilización en el sistema de impresión por inyección de tinta. Esta técnica permite preparar una mayor cantidad de tinta pigmentada utilizando el equipo. Mediante la dilución, la tinta de inyección se ajusta a la viscosidad, la tensión superficial, el color, el matiz, la densidad de saturación y la cobertura del área impresa deseados de la aplicación particular.

Impresoras de inyección de tinta

En la presente invención, el barniz puede aplicarse sobre un elemento receptor de tinta mediante una impresora de inyección de pasada única o mediante una impresora de inyección de pasadas múltiples. A continuación se discuten con más detalle las impresoras de inyección de pasada única. Los expertos en la técnica conocen el concepto y la construcción de una impresora de inyección de pasada única. Un ejemplo de este tipo de impresoras de inyección de pasada única es :Dotrix Modular, disponible a través de Agfa Graphics. Una impresora de inyección de pasada única empleada para imprimir una tinta curable por UV sobre un receptor de tinta suele contener uno o más cabezales de impresión por inyección de tinta, medios para transportar el receptor de tinta bajo el/los cabezal(es) de impresión, algún método de curado (por UV o por haz de electrones) y un sistema electrónico para controlar el procedimiento de impresión.

Preferiblemente, la impresora de inyección de pasada única es al menos capaz de imprimir tintas de inyección cian (C), magenta (M), amarilla (Y) y negra (K). En una realización preferida, el conjunto de tintas de inyección CMYK usado en la impresora de inyección de pasada única puede ampliarse con tintas adicionales como tinta roja, verde, azul, naranja y/o violeta para aumentar la gama de colores (el denominado *gamut*) de la imagen. También puede usarse una tinta blanca, por ejemplo con el fin de aumentar la opacidad del elemento receptor de tinta. Asimismo, el conjunto de tintas CMYK puede ampliarse mediante la combinación de tintas de densidad total y de baja densidad para las tintas de color y/o las tintas negras con el fin de mejorar la calidad de la imagen al reducir la granulación.

Cabezales de impresión por inyección de tinta

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

Un cabezal de impresión preferido para 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 método de impresión por inyección de tinta de la presente invención no se limita a la impresión por inyección de tinta piezoeléctrica, sino que pueden emplearse además otros cabezales de impresión por inyección de tinta de otra naturaleza, como los cabezales de tipo continuo y térmico o los cabezales electrostáticos y acústicos de tipo gota a demanda.

A velocidades de impresión altas, las tintas deben eyectarse directamente desde los cabezales de impresión, lo cual impone una serie de requisitos sobre las propiedades físicas de la tinta, como por ejemplo una viscosidad baja a la temperatura de eyección —que puede ser de entre 25°C y 110°C—, una energía superficial que permita que la boquilla del cabezal de impresión forme las pequeñas gotas necesarias, una tinta homogénea capaz de convertirse rápidamente en una zona de impresión seca...

En las denominadas impresoras de inyección de pasadas múltiples, el cabezal de impresión por inyección de tinta escanea bidireccionalmente en sentido transversal toda la superficie móvil receptora de tinta, pero en un “proceso de impresión de pasada única”, la impresión se realiza utilizando cabezales de impresión por inyección de tinta que cubren todo el ancho de la página o cabezales de impresión por inyección de tinta escalonados múltiples, que cubren la anchura total de la superficie receptora de tinta. En un proceso de impresión de pasada única, los cabezales de impresión por inyección de tinta suelen permanecer estáticos y la superficie receptora de tinta se mueve bajo el (los) cabezal(es) de impresión. Todas las tintas curables deben curarse posteriormente corriente abajo de la zona de impresión mediante medios de curado por radiación.

Al evitar el escaneado transversal del cabezal de impresión, es posible obtener velocidades de impresión elevadas. En realizaciones según la presente invención, cuando se utiliza la impresión por inyección de tinta de pasada única, la velocidad de impresión es preferiblemente de al menos 35 m/min., más preferiblemente de al menos 50 m/min. Por su parte, la resolución puede ser de 180 dpi o más, por ejemplo 300 dpi o más. El ancho del elemento receptor de tinta puede ser de 240 mm o más.

Medios de curado

Una impresora de inyección de pasada única adecuada que puede utilizarse en realizaciones de un método según la presente invención comprende, preferiblemente, los medios de curado necesarios para proporcionar un tratamiento de curado parcial y un tratamiento de curado final. Las tintas curables por radiación pueden curarse exponiéndolas a radiación actínica. Preferiblemente, estas tintas curables contienen un fotoiniciador que permite el curado por radiación, preferiblemente por radiación ultravioleta.

En una realización preferida se utiliza una fuente de radiación fija. La fuente de radiación instalada es preferiblemente una fuente de radiación alargada que se extiende transversalmente por toda la superficie receptora de tinta que va a curarse y que se sitúa detrás del cabezal de impresión por inyección de tinta.

Existe una multitud de fuentes de radiación ultravioleta, incluyendo una lámpara de mercurio de alta o baja presión, un tubo de cátodo frío, una luz negra, un LED ultravioleta, un láser ultravioleta o un flash. De las anteriores, la fuente preferida es una que presente una contribución UV de una longitud de onda relativamente larga que tenga una longitud de onda dominante de 300-400 nm. Específicamente, se prefiere una fuente de luz UV-A debido a la dispersión de luz reducida de la misma, dando como resultado un curado interior más eficaz.

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

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

Asimismo, es posible curar la imagen utilizando dos fuentes de luz con longitudes de onda o iluminancias diferentes. Por ejemplo, puede seleccionarse la primera fuente UV rica en UV-A para el curado parcial, por ejemplo una lámpara dopada con hierro, y la fuente UV rica en UV-C para el curado final, por ejemplo una lámpara no dopada.

En unas realizaciones, las tintas de inyección curables por radiación pueden someterse a un tratamiento de curado

final por haz de electrones o mediante una lámpara de mercurio. El curado parcial puede llevarse a cabo mediante ledes UV.

Los términos “curado parcial”, “curado intermedio” y “curado completo” hacen referencia al grado de curado, es decir, al porcentaje de grupos funcionales convertidos, y pueden determinarse mediante, por ejemplo, espectroscopia infrarroja transformada de Fourier en tiempo real (RT-FTIR), un método conocido por los expertos en la técnica de las fórmulas curables. Un curado parcial, también denominado curado intermedio, se define como un grado de curado en el que se convierten al menos el 5%, preferiblemente el 10%, de los grupos funcionales de la fórmula recubierta. Un curado completo se define como un grado de curado en el que el aumento en el porcentaje de grupos funcionales convertidos, con una mayor exposición a la radiación (tiempo y/o dosis), es despreciable. Un curado completo se corresponde con un porcentaje de conversión que es dentro del 10%, preferiblemente dentro del 5%, con respecto al porcentaje de conversión máximo definido por la asíntota horizontal del gráfico de la RT-FTIR (porcentaje de conversión con respecto a la energía de curado o el tiempo de curado).

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

Estructuración aleatoria

La renderización de una imagen es realizada preferiblemente por una unidad de manipulación de imágenes, p. ej. un procesador de imágenes de trama, que incluye un módulo de tramado digital. En un módulo de tramado digital, una imagen de entrada de tono continuo con una cantidad de canales, correspondientes a los colorantes de impresora (tales como CMYK), en la que cada canal posee una gama completa de tonos desde el blanco al negro, pasando por los grises, que oscila entre 0% y 100%, es convertida en una imagen de salida, con el mismo número de canales, en la que cada canal tiene píxeles de salida. Los píxeles de salida sólo pueden tener un número limitado de niveles de gris. En el tramado digital binario, los niveles de los píxeles de salida son o negro o blanco. En el tramado digital multinivel, la cantidad de niveles de los píxeles de salida es de al menos tres. Los píxeles pueden ser blancos o negros o tener valores de gris intermedios. La cantidad de niveles de los píxeles de salida corresponde a la cantidad de gotitas que el cabezal de impresión que se emplea para imprimir a la imagen tiene a su disposición. Una técnica de tramado digital convierte los múltiples valores de densidad de los píxeles de entrada de una imagen de entrada de tono continuo en una distribución geométrica de puntos de trama binarios o multinivel que pueden ser impresos por el dispositivo de reproducción. Cada punto de trama es reproducido como un micropunto o como un conjunto agrupado de micropuntos. Un micropunto es el elemento más pequeño que puede escribir un dispositivo de reproducción. Cuando los puntos de trama son lo suficientemente pequeños, el ojo no es capaz de ver los puntos de trama individuales, y sólo ve el correspondiente valor de densidad espacialmente integrado de la distribución geométrica. Las dos clases principales de técnicas de tramado que se emplean son conocidas como ‘tramado de amplitud modulada’ (abreviado como tramado AM) y ‘tramado de frecuencia modulada’ (abreviado como tramado FM). Según el tramado de amplitud modulada, los puntos de trama, que juntos dan la impresión de un tono particular, se disponen sobre una cuadrícula geométrica fija. Los distintos tonos de una imagen pueden simularse variando el tamaño de los puntos de trama. De acuerdo con el tramado de frecuencia modulada, la distancia entre los puntos de trama de tamaño fijo se modula para renderizar valores de tono diferentes. La modulación en frecuencia se denomina a veces ‘tramado estocástico’, ya que la mayor parte de los algoritmos de tramado FM producen patrones de puntos de trama cuya naturaleza es estocástica (no determinista). Para más información general detallada, véase el documento EP 1 401 190 A.

Para convertir el canal para el barniz en la imagen de entrada de tono continuo en la imagen de salida, la técnica de tramado digital que se utilice puede ser una técnica de tramado digital aleatorio, preferiblemente una técnica de tramado digital de ruido blanco, o más preferiblemente una técnica de tramado digital de ruido azul. También pueden utilizarse otras técnicas de tramado digital tales como un algoritmo de difusión de errores.

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).

VEEA es acrilato de 2-(viniletoksi)etilo, disponible en NIPPON SHOKUBAI, Japón.

ETMPTA es acrilato de trimetilolpropano etoxilado (15), disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR9035 en SARTOMER.

TMPTA es triacrilato de trimetilolpropano, disponible bajo la marca comercial Sartomer™ SR351 en SARTOMER.

TPO es óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, disponible bajo la marca Genocure™ TPO en RAHN AG.

TPO-L es éster etílico del ácido 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfínico, disponible bajo la marca comercial Lucirin™

TPO-L en BASF.

IrgacureTM 379 es 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)-metil]-1-[4-(4-morfolinil)-fenil]-1-butanona, disponible en BASF.

IrgastabTM UV 10 es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxid-sebacato, disponible en BASF.

BYKTM UV3510 es un agente humectante de polidimetilsiloxano modificado con poliéter, disponible en

- 5 Varnish-1 es un barniz incoloro que se ha preparado mezclando los componentes según la Tabla 1 y que tenía una viscosidad de 6,3 mPa.s. El porcentaje en peso (% en peso) indicado es expresado con respecto al peso total del barniz.

Tabla 1

10

Componente	% en peso
VEEA	68,55
ETMPTA	15,00
TMPTA	5,00
TPO	4,95
TPO-L	5,00
Irgacure TM 379	0,30
Irgastab TM UV10	0,20
Byk TM UV3510	1,00

Varnish-2 es un barniz amarillento para el cual se usó la tinta amarilla transparente AgoraTM G1, disponible en Agfa Graphics NV, y que tenía una viscosidad de 5,5 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s⁻¹.

- 15 En las pruebas se usó el conjunto de tintas de inyección CMYK AgoraTM G1, disponible en Agfa Graphics NV, como las tintas de color curables por radiación para impresión por inyección de tinta.

Como materiales receptores de tinta se usaron HiFi y G-Print.

HiFi es una película de poliéster sustancialmente no absorbente, disponible bajo la marca comercial HiFiTM PMX749 en HiFi Industrial Film (Gran Bretaña) y que tenía una energía superficial de 37 mJ/m².

G-Print es un papel recubierto de pasta química de Arctic Paper.

20

Impresora de inyección de tinta

Se utilizó una impresora de inyección de pasada única hecha a medida, muy similar a la mostrada en la Fig. 3 de la solicitud de patente EP12157840.5, presentada el 2012-03-02.

25

La impresora de inyección de tinta de pasada única utilizada tenía cuatro cabezales de impresión por inyección de tinta (no ocho como en la mostrada en la Fig. 3 de la solicitud de patente mencionada), y detrás de cada uno de estos cabezales de impresión por inyección de tinta había una estación de curado LED UV para un curado intermedio (*pin curing*). Tras la cuarta estación de curado LED UV había colocada una estación de curado final, de manera que la tinta inyectada sobre un receptor de tinta por el primer cabezal de impresión por inyección de tinta fuese curada por la primera estación de curado LED UV, posteriormente por la segunda, la tercera y la cuarta estación de curado LED UV, y finalmente por la estación de curado final.

30

La impresora de inyección de pasada única utilizada fue equipada con un chasis en el que se instaló un motor lineal. El carro del motor lineal se acopló a una mesa de sustrato. Los receptores de tinta se sujetan a la mesa de sustrato mediante un sistema de succión por vacío. Se construyó un puente sobre el chasis perpendicular a la dirección del motor lineal. Conectado al puente se instaló una carcasa que contenía los cabezales de impresión. Se realizaron los ajustes mecánicos necesarios en la carcasa con el fin de alinear los cabezales de impresión de manera que cada uno de ellos pudiese imprimir la misma superficie de la mesa de sustrato que se desplaza bajo ellos en una sola pasada.

35

40

Los cabezales de impresión podrían ser usados para una impresión por inyección de tinta en escala de grises y para una impresión por inyección de tinta binaria. Para la impresión por inyección de tinta en escala de grises se utilizaron cuatro gotas de tinta diferentes: 2,7 pL, 3,5 pL, 7 pL y 11 pL (donde el símbolo pL significa picolitro). En algunas realizaciones, tal y como se indica en los ejemplos, se utilizó una impresión por inyección de tinta binaria, haciendo uso de un solo tamaño de gota. Se emplearon cabezales de impresión Kyocera KJ4A que tienen boquillas con un diámetro de boquilla inferior a 25 µm, que fueron capaces de inyectar estos tamaños de gota.

45

La resolución de imagen fue de 600 x 600 ppp.

50

El motor lineal movió el receptor de tinta con respecto a los cabezales de impresión. Los cabezales de impresión

inyectaron tinta sobre el receptor de tinta en el orden K-C-M-barniz, i.e. en primer lugar, el primer cabezal de impresión inyectó tinta negra, luego, el segundo cabezal de impresión inyectó tinta cian y el tercero, tinta magenta, y, finalmente, el cuarto cabezal de impresión eyectó barniz por chorro. No obstante, el barniz fue eyectado por chorro, y curado, en un segundo paso, mientras que las tintas K, C y M fueron inyectadas en un primer paso, tal y como se explicará con más detalle más adelante.

El motor lineal y los cabezales de impresión por inyección de tinta se controlaron mediante un programa específico y circuitos electrónicos independientes. Fue posible sincronizar el motor lineal y los cabezales de impresión por inyección de tinta gracias a que los impulsos del codificador del motor lineal también se transmitían a los circuitos electrónicos que controlaban los cabezales de impresión por inyección de tinta. Los impulsos de encendido de los cabezales de impresión por inyección de tinta se sincronizaron con los impulsos del codificador del motor lineal, con lo que se consiguió sincronizar el movimiento de la mesa de sustrato con el cabezal de impresión por inyección de tinta. El software que controlaba los cabezales de impresión era capaz de traducir cualquier imagen codificada con CMYK en señales de control para los cabezales de impresión.

Cada uno de los cabezales de impresión estaba equipado con su propio suministro de tinta. El circuito principal era un circuito de lazo cerrado, en el que una bomba impulsaba la circulación. Este circuito comenzaba desde un depósito colector instalado inmediatamente junto al cabezal de impresión por inyección de tinta, pasaba por una membrana de desgasificación y posteriormente a través de un filtro y la bomba hasta volver al depósito colector. La membrana era impermeable a la tinta, aunque permeable al aire. Al aplicar una fuerte presión sobre uno de los lados de la membrana, se extraía el aire de la tinta ubicada al otro lado de la membrana.

El depósito colector cumple tres funciones. Contiene una cantidad de tinta desgasificada permanentemente que puede suministrarse al cabezal de impresión por inyección de tinta. En segundo lugar, se ejerce una pequeña presión negativa en el depósito colector para evitar fugas de tinta desde el cabezal de impresión y con el fin de formar un menisco en la boquilla de la tinta de inyección. La tercera función consiste en que permite supervisar el nivel de tinta del circuito mediante un flotador ubicado en el depósito colector.

Asimismo, se conectaron dos canales cortos al lazo cerrado: un canal de entrada y otro de salida. Al recibir una señal del flotador ubicado en el depósito colector, se recuperaba una cantidad de tinta desde el recipiente de almacenamiento de tinta a través del canal de entrada hasta el circuito cerrado justo antes de la membrana de desgasificación. El canal de salida corto transcurría desde el depósito colector hasta el cabezal de impresión por inyección de tinta, en el que se consume la tinta, es decir, se eyecta sobre el receptor de tinta.

Las estaciones de curado LED UV eran módulos LED UV refrigerados con agua de Integration Technology, que emiten luz UV con una intensidad máxima de 395 nm. La estación de curado final contenía dos lámparas de vapor de mercurio: una lámpara de mercurio dopado con hierro y una lámpara de mercurio sin dopar. Las estaciones de curado LED UV y las lámparas de vapor de mercurio eran regulables individualmente en términos de orientación y de potencia de salida de la luz UV.

Salvo que se exprese lo contrario, en todos los ejemplos que se dan a continuación se utilizaron las siguientes condiciones.

En un primer paso, se imprimió una imagen, y en un segundo paso, se eyectó un barniz por chorro sobre la imagen. La imagen era una "imagen en escala de grises", concretamente una matriz rectangular de rectángulos más pequeños que formaban una pluralidad de escalas de grises, en las que cada una de las escalas de grises tenía un número de rectángulos impresos con una cobertura con tinta cada vez mayor. Todas las escalas de grises tenían el mismo número de rectángulos, que fueron impresos con la primera composición de cobertura con tinta creciente. La diferencia entre las escalas de grises fue que se imprimieron con distintas coberturas con barniz: cada escala fue impresa con una cobertura con barniz específica, de manera que se obtuvo una matriz rectangular de coberturas con tinta con respecto a coberturas con barniz. Para la imagen de escalas de grises, se emplearon tintas Agora™ G1 de colores magenta (M), negro (K) y cian (C) [no de color amarillo (Y)] de la manera siguiente: para una cobertura del 100% e inferior, sólo se utilizó tinta magenta, para una cobertura superior al 100%, se utilizaron tintas magenta y negra (100% de tinta M y 100% de tinta K, para una cobertura del 200%), y para una cobertura superior al 200%, se utilizaron tintas magenta, negra y cian. El barniz fue eyectado por chorro, respectivamente, con una cobertura del 0% (i.e. nada de barniz), con una cobertura del 10%, del 20%, etc. en incrementos de 10%, hasta una cobertura del 100% (i.e. cobertura con barniz total). Para las coberturas del 10% y superiores, incluyendo la del 90%, el barniz se eyectó por chorro según un patrón aleatorio (ruido blanco).

En la impresora de inyección de tinta de pasada única, las tintas que formaban la imagen de escalas de grises fueron inyectadas de la siguiente manera, en el primer paso anteriormente mencionado. Inicialmente (si estaba presente en la imagen), se inyectó la tinta negra, seguido por un curado en la primera estación de curado LED UV (esta estación también funcionó si no había tinta negra presente en la imagen), luego se inyectó la tinta cian (de nuevo, si estaba presente en la imagen), seguido por un curado en la segunda estación de curado LED UV (de nuevo, siempre en funcionamiento), y luego se inyectó la tinta magenta (de nuevo, si estaba presente en la imagen), seguido por un curado en la tercera estación de curado LED UV (de nuevo, siempre en funcionamiento). Esto vino

seguido de un curado en la cuarta estación de curado LED UV y por un curado final en la estación de curado final. Después de que la imagen fuera impresa de esta manera en el primer paso, en el segundo paso se expulsó el barniz por chorro, seguido por un curado en la cuarta estación de curado LED UV y seguido luego por un curado final en la estación de curado final.

5 La velocidad de movimiento del receptor de tinta con respecto a los cabezales de impresión fue de 50 m/min. El lapso de tiempo entre la inyección de la tinta K y la de la tinta C fue de 276 ms, que fue también el lapso de tiempo entre la inyección de la tinta C y la de la tinta M. El lapso de tiempo entre la inyección de una tinta (K o C o M) y el curado posterior en una estación de curado LED UV fue de 138 ms. El lapso de tiempo entre el curado en la tercera estación de curado LED UV tras la inyección de la tinta magenta y el curado en la cuarta estación de curado LED UV fue de 276 ms, y el lapso de tiempo entre el curado en la cuarta estación de curado LED UV y el curado final en la estación de curado final fue de 762 ms. El lapso de tiempo entre la eyección por chorro del barniz y el curado en la cuarta estación de curado LED UV fue de 138 ms. El lapso de tiempo entre el curado en esta estación de curado LED UV y el curado en la estación de curado final fue de 762 ms. Si no se inyectó tinta de ningún color particular (los colores de tinta que se utilizaron para un rectángulo específico en la imagen de escalas de grises depende de la cobertura con tinta del rectángulo específico, tal y como se estableció anteriormente), los lapsos de tiempo anteriormente mencionados siguieron siendo los mismos, pero, en vez del momento en el que se inyectó la tinta, se designó el momento en el que el receptor de tinta y el cabezal de impresión se encontraron, el uno con respecto al otro, en la posición para inyectar la tinta del color particular.

20 La energía de curado (en mJ/m^2), medida con un radiómetro EIT PowerPuck II, para la impresión de la imagen fue la siguiente. Las estaciones de curado LED UV trabajaron a una energía acumulada de 40 mJ/m^2 UV-A2 EIT (370-415 nm). La energía de curado del curado final fue de 272 mJ/m^2 UV-A EIT (320-390 nm), 105 mJ/m^2 UV-B EIT (280-320 nm), 20 mJ/m^2 UV-C EIT (245-265 nm) y 107 mJ/m^2 UV-V EIT (385-440 nm).

25 La energía de curado (en mJ/m^2), medida con un radiómetro EIT PowerPuck II, para el nivel de curado 'normal' del barniz fue la siguiente. La cuarta estación de curado LED UV trabajó, para el barniz, a una energía de 11 mJ/m^2 UV-A2 EIT (370-415 nm). La energía de curado del curado final fue de 272 mJ/m^2 UV-A EIT (320-390 nm), 105 mJ/m^2 UV-B EIT (280-320 nm), 20 mJ/m^2 UV-C EIT (245-265 nm) y 107 mJ/m^2 UV-V EIT (385-440 nm).

30 La energía de curado (en mJ/m^2), medida con un radiómetro EIT PowerPuck II, para el nivel de curado 'HighCure' (curado elevado) del barniz fue la siguiente. La cuarta estación de curado LED UV trabajó, para el barniz, a una energía de 29 mJ/m^2 UV-A2 EIT (370-415 nm). La energía de curado del curado final fue de 317 mJ/m^2 UV-A EIT (320-390 nm), 141 mJ/m^2 UV-B EIT (280-320 nm), 29 mJ/m^2 UV-C EIT (245-265 nm) y 127 mJ/m^2 UV-V EIT (385-440 nm).

35 La energía de curado (en mJ/m^2), medida con un radiómetro EIT PowerPuck II, para el nivel de curado 'ExtraHighCure' (curado extremadamente elevado) del barniz fue la siguiente. La cuarta estación de curado LED UV trabajó, para el barniz, a una energía de 41 mJ/m^2 UV-A2 EIT (370-415 nm). La energía de curado del curado final fue de 317 mJ/m^2 UV-A EIT (320-390 nm), 141 mJ/m^2 UV-B EIT (280-320 nm), 29 mJ/m^2 UV-C EIT (245-265 nm) y 127 mJ/m^2 UV-V EIT (385-440 nm).

Métodos de medición

45 1. Viscosidad

La viscosidad del barniz se midió a una temperatura de 45°C a 12 rotaciones por minuto (RPM) usando un husillo de tipo CPE 40 y un viscosímetro Brookfield DV-II+. Esto corresponde a una velocidad de cizallamiento de 30 s^{-1} .

50 2. Tamaño medio de partícula

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

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

60 3. Brillantez

La brillantez se midió a un ángulo de 60° mediante un REFO3-D, disponible en Dr. LANGE GmbH, Alemania.

65 EJEMPLO 1

ES 2 547 911 T3

En este ejemplo se ilustra cómo se puede controlar la brillantez de brillante a mate utilizando un solo barniz.

Se eyectó Varnish-1 por chorro sobre la imagen sobre un receptor de tinta de HiFi. El barniz se eyectó por chorro utilizando una impresión por inyección de tinta en escala de grises. Para el curado del barniz, se empleó el nivel de curado HighCure. En la siguiente Tabla 2 se muestran los niveles de brillantez medidos.

Tabla 2

Cobertura con barniz	Cobertura de la imagen con tinta		
	60%	100%	200%
0%	108,5	106,5	102,0
10%	90,8	88,8	84,9
20%	76,3	73,8	70,3
30%	62,6	60,9	58,8
40%	52,4	51,3	49,5
50%	44,9	43,7	41,8
60%	37,9	36,9	35,6
70%	33,3	32,0	30,5
80%	29,0	28,4	26,7
90%	26,0	25,7	24,0
100%	25,6	24,7	23,5

10 Como puede verse en la Tabla 2, la brillantez puede variarse desde un nivel brillante de p. ej. aproximadamente 75 para una cobertura con barniz de un 20% hasta un nivel mate de p. ej. aproximadamente 25 para una cobertura con barniz del 100%.

EJEMPLO 2

15 En este ejemplo se ilustra cómo se puede controlar la brillantez de brillante a mate utilizando un único barniz al mismo tiempo que se le confiere a una impresión un aspecto antiguo.

20 Se eyectó Varnish-2 por chorro sobre la imagen sobre un receptor de tinta de G-Print. El barniz se eyectó por chorro utilizando una impresión por inyección de tinta en escala de grises. Además, se utilizaron los datos de imagen para determinar las ubicaciones en las que se eyectó por chorro el barniz: se eyectó barniz por chorro, según un patrón aleatorio, sobre las ubicaciones en las que anteriormente se había inyectado tinta (estas ubicaciones se determinaron a partir de los datos de imagen). En ubicaciones con una cobertura con tinta total menor que el 100%, se aplicó un dithering de difusión (*diffusion dithering*) al patrón aleatorio que se empleó para eyectar por chorro el barniz (se aplicó Diffusion Dither en Adobe PhotoshopTM, que es un tipo de proceso de difusión de errores). En 25 ubicaciones con una cobertura con tinta total de un 100% o superior, el patrón aleatorio para el barniz permaneció inalterado. Para el curado del barniz, se empleó el nivel de curado normal. En la Tabla 3 se muestran los niveles de brillantez medidos.

Tabla 3

Cobertura con barniz	Cobertura de la imagen con tinta		
	60%	100%	200%
0%	59,9	90,6	94,2
10%	54,1	78,9	83,2
20%	49,2	64,4	69,8
30%	44,3	54,4	57,7
40%	40,6	47,9	48,6
50%	36,9	40,8	41,1

ES 2 547 911 T3

60%	33,1	34,2	35,0
70%	31,3	32,8	31,3
80%	27,3	29,9	28,9
90%	24,8	27,8	26,7
100%	24,2	26,4	25,2

De nuevo, el barniz se puede variar en una amplia gama; p. ej., con una cobertura con barniz de un 20%, se obtiene un nivel de brillantez de 50 a 70, y con una cobertura con barniz de un 100%, un nivel de aproximadamente 25. La imagen presentó un aspecto antiguo.

5 EJEMPLO 3

10 La comparación de este ejemplo con el Ejemplo 1 muestra que con un solo barniz se puede obtener un aspecto mate sobre un receptor de tinta mate (de G-Print, en este ejemplo) y, asimismo, sobre un receptor de tinta brillante (de HiFi, en el Ejemplo 1).

15 Se eyectó Varnish-1 por chorro sobre la imagen sobre un receptor de tinta de G-Print. El barniz se eyectó por chorro utilizando una impresión por inyección de tinta en escala de grises. Para el curado del barniz, se empleó el nivel de curado HighCure. En la Tabla 4 se muestra que el nivel de brillantez mostrado para una cobertura con barniz del 100% fue de 20 aproximadamente.

Tabla 4

Cobertura con barniz	Cobertura de la imagen con tinta		
	60%	100%	200%
0%	59,7	100,8	99,5
10%	51,9	83,8	82,6
20%	41,4	68,0	67,0
30%	35,8	57,2	57,2
40%	29,7	47,9	47,8
50%	26,4	40,9	40,2
60%	23,6	34,8	34,6
70%	20,8	30,2	29,8
80%	19,1	26,8	26,4
90%	17,9	24,3	23,8
100%	16,7	23,0	21,6

20 EJEMPLO 4

En este ejemplo, el barniz se eyectó por chorro utilizando una impresión por inyección de tinta binaria. El único tamaño de gota fue un tamaño de gota extremadamente pequeño: 2,3 pL.

25 Se eyectó Varnish-2 por chorro sobre la imagen sobre un receptor de tinta de G-Print. Para el curado del barniz, se empleó el nivel de curado ExtraHighCure. En la Tabla 5 se muestran los niveles de brillantez medidos.

Tabla 5

Cobertura con barniz	Cobertura de la imagen con tinta		
	60%	100%	200%
0%	53,1	84,9	99,2
10%	55,3	88,0	92,1

20%	48,8	82,1	80,8
30%	44,1	73,2	74,6
40%	42,2	67,4	68,2
50%	37,3	62,0	61,8
60%	34,7	54,9	54,0
70%	30,6	48,6	47,6
80%	27,0	41,7	41,2
90%	23,7	33,2	33,4
100%	20,2	29,7	26,3

5 La imagen que tiene una cobertura con barniz del 10% o superior presentó un aspecto antiguo. La brillantez puede controlarse, de nuevo, de la manera deseada. Para obtener un nivel de brillantez uniforme de aproximadamente 48,0, es evidente a partir de la Tabla 6 que, para una cobertura con tinta de la imagen de un 60%, se requiere una aplicación de una cobertura con barniz de un poco más del 20%, mientras que para una cobertura con tinta de la imagen de un 100% o un 200%, la cobertura con barniz debería ser de un 70% aproximadamente.

La invención queda definida por las reivindicaciones que se adjuntan a continuación.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de barnizado de un sustrato por impresión por inyección de tinta que comprende los pasos de :
 - a) eyectar por chorro un micropatrón de un barniz que tiene una viscosidad inferior a 30 mPa.s a 45°C y a una velocidad de cizallamiento de 30 s^{-1} sobre una parte de dicho sustrato mediante uno o más cabezales de impresión que tienen boquillas con un diámetro de boquilla de no más de 30 μm ; y
 - b) curar el micropatrón en menos de 500 milisegundos tras la eyección por chorro, proporcionándosele así una microrrugosidad a dicha parte de dicho sustrato.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que el barniz incluye un fotoiniciador de fotoamarillamiento y/o un pigmento de color amarillo que tiene un tamaño medio de partícula inferior a 200 nm determinado por difracción láser.
- 15 3. Método según la reivindicación 2, en el que el fotoiniciador de fotoamarillamiento es un fotoiniciador de tioxantona.
- 20 4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el barniz incluye al menos un 20% en peso de un acrilato de viniléter con respecto al peso total del barniz.
- 25 5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el barniz se eyecta por chorro mediante uno o más cabezales de impresión que tienen un diámetro de boquilla de no más de 22 μm .
- 30 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el micropatrón incluye una pluralidad de gotas de barniz que tienen un primer tamaño de gota y una pluralidad de gotas de barniz que tienen un segundo tamaño de gota más grande que dicho primer tamaño de gota.
- 35 7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el micropatrón es un micropatrón aleatorio.
- 40 8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el micropatrón tiene una cobertura de entre un 40% y un 80% de dicha parte de dicho sustrato.
- 45 9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el barniz no contiene o contiene menos de un 0,1% en peso de material particulado con respecto al peso total del barniz que tenga un tamaño medio mayor que un 10% del diámetro de boquilla medido por difracción láser.
- 50 10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que dicho sustrato es una impresión realizada mediante una o más tintas de inyección curables por radiación.
11. Método según la reivindicación 10, en el que unos datos de imagen para imprimir dicha impresión se utilizan para determinar una ubicación para el micropatrón del barniz.
12. Método según la reivindicación 10 ó 11, en el que el micropatrón se eyecta por chorro sobre una parte de dicha impresión que tiene la mayor cantidad de tinta de inyección curable por radiación por unidad de área superficial.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el micropatrón del barniz se cura mediante un curado por radiación uniforme.
14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el barniz se eyecta por chorro mediante una impresora de inyección de tinta de pasada única.
15. Sustrato barnizado obtenido mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

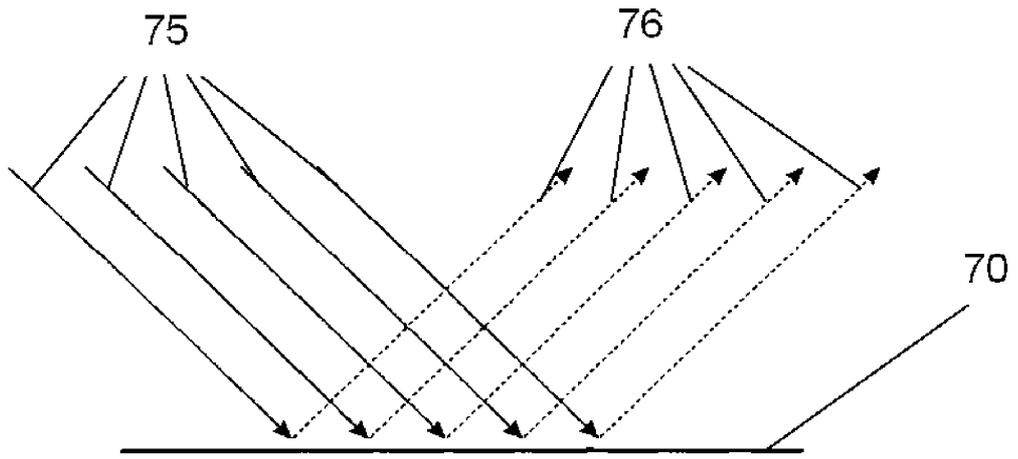


Fig. 1

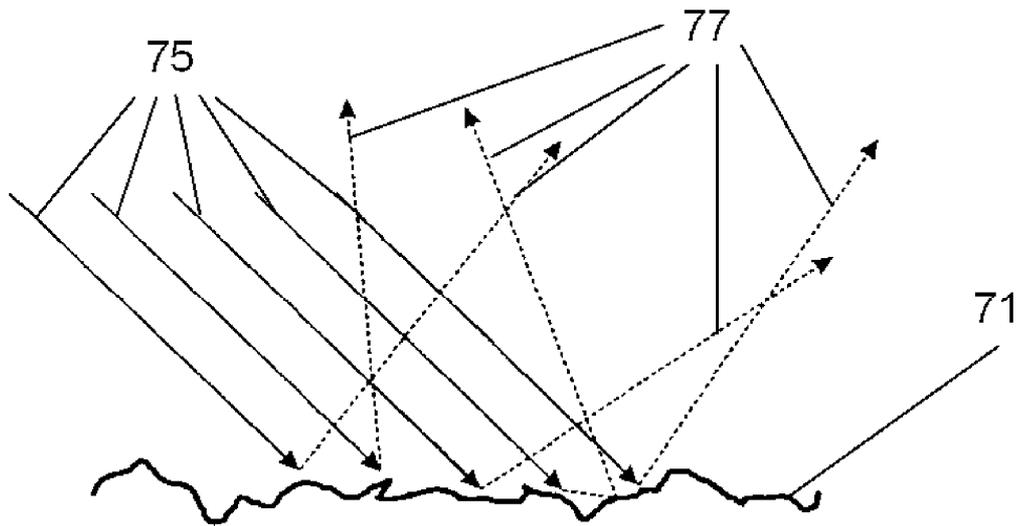


Fig. 2