

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 855**

51 Int. Cl.:

C09D 11/101 (2014.01)

C09D 11/322 (2014.01)

B41J 2/01 (2006.01)

B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2019** **PCT/JP2019/011386**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2019** **WO19188569**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2019** **E 19776873 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2023** **EP 3778801**

54 Título: **Composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable**

30 Prioridad:

29.03.2018 JP 2018064141

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

10.06.2024

73 Titular/es:

SAKATA INX CORPORATION (100.0%)
23-37 Edobori 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0002, JP

72 Inventor/es:

NAKASHIMA OKINORI;
MYOSE TAKUYA;
FUKE KAZUHIRO y
NITTA RYOICHI

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 2 971 855 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

Composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable

5 Antecedentes de la técnica

La presente invención se refiere a una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable. Para ser más específico, se refiere a una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable que demuestra una excelente estabilidad de conservación y propiedad de descarga de la propia composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable, al mismo tiempo que manifiesta curabilidad bajo luz ultravioleta de una fuente de luz de diodo emisor de luz (LED), así como una buena adherencia, flexibilidad y pegajosidad.

Con unas características de rendimiento excelentes de este tipo como secado rápido, sin disolventes volátiles y, por tanto, sin provocar la volatilización de ningún componente perjudicial para el medio ambiente y que se puede imprimir sobre diferentes materiales base, las tintas fotocurables se utilizan en una amplia gama de campos, desde la impresión offset, la impresión por huecogrado, serigrafía e impresión tipográfica hasta diferentes tipos de aplicaciones de recubrimiento e impresión por chorro de tinta, por nombrar algunos.

En particular, la impresión por chorro de tinta fotocurable, que proporciona una forma sencilla y económica de crear imágenes independientemente del material o la forma del material base, se usa en diferentes campos de impresión, tal como la impresión de logotipos, impresión gráfica e impresión fotográfica/de imágenes.

En los últimos años se ha visto el desarrollo de cabezales de boquilla de baja viscosidad para usar como cabezales de boquilla capaces de descargar composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable.

Cuando se usa un cabezal de boquilla de baja viscosidad, sin embargo, resulta difícil lograr simultáneamente la adaptabilidad al cabezal de boquilla y las propiedades físicas deseadas de la película de recubrimiento.

Una posible solución para lograr simultáneamente la adaptabilidad al cabezal de boquilla y las propiedades físicas deseadas de la película de recubrimiento es usar oligómeros de bajas temperaturas de transición vítrea; sin embargo, muchos de los oligómeros de este tipo son muy viscosos, lo que plantea un desafío en el logro simultáneo de la adaptabilidad al cabezal de boquilla y las propiedades físicas deseadas de la película de recubrimiento.

Otro método posible es usar monómeros de baja viscosidad altamente diluibles para lograr una viscosidad más baja; sin embargo, muchos de los monómeros de este tipo son compuestos de bajo peso molecular altamente volátiles que son olorosos y presentan un problema porque la pegajosidad y otras propiedades físicas de la película de recubrimiento disminuirán (consúltese la bibliografía de patentes 1, por ejemplo). Aún otro método más para resolver el problema de la pegajosidad es usar monómeros multifuncionales de altas temperaturas de transición vítrea en gran cantidad; sin embargo, hacerlo conduce a una mayor viscosidad y una menor propiedad de descarga, así como menor flexibilidad y adherencia.

Bibliografía de los antecedentes de la técnica

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: Patente internacional abierta a inspección pública n.º 2007/013368

Sumario de la invención

50 Problemas que debe resolver la invención

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es obtener una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable para usar con un cabezal de boquilla de baja viscosidad, en donde una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de este tipo demuestra una excelente estabilidad de conservación y propiedad de descarga, al mismo tiempo que presenta curabilidad bajo luz ultravioleta de una fuente de luz de diodo emisor de luz (LED), así como una buena adherencia, flexibilidad y pegajosidad, porque usa acrilato de 2-(aliloximetil)metilo, combina monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos con monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida y se ajusta a una viscosidad de 30 mPa·s o menos a 25 °C.

Medios para resolver los problemas

Los inventores de la presente invención estudiaron seriamente para lograr el objetivo anteriormente mencionado y, por consiguiente, inventaron la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable que se describe a continuación.

1. Una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable que contiene compuestos fotopolimerizables y un iniciador de la fotopolimerización, en donde una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de este tipo cumple de A a D:

A. el acrilato de 2-(aliloximetil)metilo está contenido entre un 5 y un 40 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables;

B. los monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos están contenidos entre un 5 a un 20 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables;

C. están contenidos monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida; y

D. la composición de tinta tiene una viscosidad de 30 mPa•s o menos a 25 °C.

2. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con 1, que contiene monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida en un 5 a un 45 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables.

3. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con 1 o 2, que se caracteriza por contener en su molécula un compuesto de amina acrilatada que tiene dos grupos funcionales fotopolimerizables y dos grupos amino, así como acrilolmorfolina y/o N-vinilcaprolactama, como monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida.

4. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con cualquiera de 1 a 3, que contiene monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 40 °C o más en un 10 por ciento en masa o menos en todos los compuestos fotopolimerizables.

5. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con cualquiera de 1 a 4, que contiene un colorante.

Efectos de la invención

De acuerdo con la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, se pueden lograr efectos significativos (tal como una excelente estabilidad de conservación y propiedad de descarga, lográndose esto último incluso cuando se usa un cabezal de boquilla de baja viscosidad, y una excelente curabilidad bajo luz ultravioleta procedente de una fuente de luz de diodo emisor de luz (LED), así como una buena adherencia a los materiales de suelo, cloruros de vinilo, policarbonatos y otros materiales base, una buena flexibilidad y pegajosidad y una excelente resistencia a los disolventes) porque la composición de tinta contiene componentes fotopolimerizables específicos. Además, estos efectos se pueden mejorar aún más cuando la composición de tinta contiene un iniciador de la fotopolimerización de óxido de acilfosfina específico en una cantidad específica.

Modo para realizar la invención

La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, que contiene al menos compuestos fotopolimerizables y un iniciador de la fotopolimerización (en lo sucesivo en el presente documento también denominado "composición de tinta"), se explica a continuación en detalle. Hay compuestos que se incluyen en dos o más categorías entre las categorías de compuestos enumerados de A a C a continuación. Compuestos de este tipo se tratan como pertenecientes a cada una de estas dos o más categorías y se cuentan varias veces para el contenido de las categorías respectivas.

<A. Acrilato de 2-(aliloximetil)metilo>

La cantidad de uso de acrilato de 2-(aliloximetil)metilo según la presente invención está en un intervalo del 5 a 40 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables. Un contenido inferior al 5 por ciento en masa tiende a disminuir la pegajosidad, mientras que un contenido superior al 40 por ciento en masa tiende a disminuir la propiedad de adherencia y flexión.

<B. Monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos>

Para B. monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos según la presente invención, se pueden adoptar los siguientes compuestos, por ejemplo.

Los ejemplos incluyen diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol (600), diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de bisfenol A etoxilado (30), diacrilato de neopentilglicol alcoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (6), triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (9), triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3), dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol (600), dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (10), dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, oligómero de acrilato de uretano, oligómero acrílico de poliéster, etc.

La cantidad de uso de monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos según la presente invención está en un intervalo de 5 a 20 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables. Un contenido inferior al 5 por ciento en masa tiende a disminuir la pegajosidad y resistencia a la fricción, mientras que un contenido superior al 20 por ciento en masa tiende a disminuir la propiedad de adherencia y flexión.

<C. Monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida>

Para los monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida según la presente invención, se pueden adoptar los siguientes compuestos, por ejemplo.

Los ejemplos incluyen acrilamida, acrilolmorfina y diferentes monómeros de (met)acrilamida, N-vinilcaprolactama y otros monómeros de N-vinilamida, tal como CN371, CN373, CN386, CN501, CN550 y CN551 (fabricados por Sartomer, Inc.) y otros compuestos de amina acrilatada. Por ejemplo, preferentemente un compuesto de amina acrilatada que tiene dos grupos funcionales fotopolimerizables y dos grupos amino en su molécula se combina con acrilolmorfina y/o N-vinilcaprolactama.

El contenido de monómeros y oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida se puede determinar de forma arbitraria. Desde el punto de vista de la curabilidad, sin embargo, preferentemente su contenido es de 5 a 45 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables. Si este contenido es inferior al 5 por ciento en masa, la curabilidad y la pegajosidad pueden disminuir.

<D. Viscosidad de la composición de tinta de 30 mPa·s o menos a 25 °C>

La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable que contiene los compuestos fotopolimerizables de A a C anteriores, así como los compuestos fotopolimerizables de E a continuación y el iniciador de la fotopolimerización, fotosensibilizador, colorante, agente tensioactivo y diferentes aditivos según sea necesario, debe tener una viscosidad de 30 mPa·s o menos a 25 °C. Si la viscosidad excede los 30 mPa·s, descargar la composición de tinta desde la boquilla de impresión por chorro de tinta puede resultar difícil.

Cabe señalar que los valores de viscosidad citados en la presente invención representan viscosidades medidas con un viscosímetro tipo E (nombre comercial: viscosímetro RE100L, fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.) en condiciones de 25 °C y 20 rpm.

<E. Compuestos fotopolimerizables combinables>

Para los compuestos fotopolimerizables que se pueden combinar con los compuestos de A a C anteriores en la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, se pueden utilizar los compuestos fotopolimerizables monofuncionales y multifuncionales enumerados a continuación.

Desde el punto de vista de la propiedad de flexión, preferentemente la cantidad de uso de compuestos fotopolimerizables multifuncionales cuya temperatura de transición vítrea sea de 40 °C o superior, por ejemplo, es del 10 por ciento en masa o menos en todos los compuestos fotopolimerizables.

Para los compuestos fotopolimerizables monofuncionales anteriormente mencionados, se pueden adoptar los siguientes compuestos, por ejemplo:

(met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de butilo terciario, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de isomiristilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de isoestearilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de trimetilolpropano formal cíclico, (met)acrilato de ciclohexilo, acrilato de butilciclohexilo, acrilato de trimetilciclohexilo, (met)acrilato de adamantilo, (met)acrilato de dicitlopentanilo, (met)acrilato de dicitlopentenilo y otros acrilatos, estireno, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 2-fenoxietilo y sus productos modificados con óxido de etileno, (met)acrilato de etilcarbital, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, acrilato de 2-metoxietilo, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de isoamilo, (met)acrilato de hidroximetilo, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, (met)acrilato de hidroxifenoxipropilo, (met)acrilato de 2-etilhexil-diglicol, ácido 2-acrilolioxietil hexahidroftálico, acrilato de butoxietilo, (met)acrilato de etoxidietilenglicol, acrilato de etilcarbital, (met)acrilato de metoxidietilenglicol, (met)acrilato de metoxipolietilenglicol, (met)acrilato de metoxipropilenglicol, (met)acrilato de (2-metil-2-etil-1,3-dioxolano-4-il)metilo, metacrilato de (3-etiloxetano-3-il)metilo, acrilato modificado con fenol etilenglicol, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-3-fenoxipropilo, ácido 2-acrilolioxietil succínico, ácido 2-acrilolioxietil ftálico, ácido 2-acrilolioxietil-2-hidroxietil ftálico, acrilato flexible modificado con lactona, (met)acrilato de t-butil-ciclohexilo, etc.

Para los compuestos fotopolimerizables multifuncionales, compuestos que tienen múltiples enlaces insaturados carbono-carbono en la molécula, tal como los siguientes compuestos, podrán adoptarse:

(met)acrilato de viniloxietoxietilo, di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de propilen glicol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de dipropilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tripropilenglicol y otros di(met)acrilatos de (poli)alquilenglicol, di(met)acrilato de 1,9-nonano diol, di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de dimetilol-triciclododecano, di(met)acrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol, diacrilato de politetrametilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y sus productos modificados con óxido de etileno, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol y sus productos modificados con óxido de etileno, penta(met)acrilato de dipentaeritritol y sus productos modificados con óxido de etileno, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y sus productos modificados con óxido de etileno, (met)acrilato de uretano, (met)acrilato de epoxi, (met)acrilato de poliéster, etoxitetraacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con caprolactama, etc.

<Iniciador de la fotopolimerización>

Se puede usar óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina (nombre comercial: TPO, fabricado por Lambson Ltd.), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina (nombre del producto: IRGACURE819, fabricado por BASF SE), etc.

El contenido de iniciador de la fotopolimerización está preferentemente en un intervalo de 3 a 25 por ciento en masa o, más preferentemente, en un intervalo de 5 a 15 por ciento en masa, en relación con la masa total de componentes fotopolimerizables.

Al ajustar este contenido al intervalo anteriormente mencionado del 3 a 25 por ciento en masa, la propiedad de descarga, la curabilidad y la estabilidad de conservación de la composición de tinta se pueden mantener de una manera bien equilibrada.

5 <Fotosensibilizador>

En la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, un (compuesto) fotosensibilizador que tiene propiedades de absorción óptica principalmente en el intervalo de longitud de onda de la luz ultravioleta de 400 nm y superior y manifiesta una función para sensibilizar la reacción de curado bajo luz que tiene las longitudes de onda en este intervalo, también se puede usar junto con el iniciador de la fotopolimerización, para promover la curabilidad bajo luz ultravioleta de una fuente de luz de diodo emisor de luz (LED).

Un fotosensibilizador de este tipo puede ser un fotosensibilizador de antraceno, fotosensibilizador de tioxantona, etc., y se prefiere un fotosensibilizador de tioxantona. Cualquiera de estos fotosensibilizadores se puede usar solo o se pueden usar dos o más tipos.

15 Los ejemplos específicos incluyen 9,10-dibutoxiantraceno, 9,10-dietoxiantraceno, 9,10-dipropoxiantraceno, 9,10-bis(2-etilhexiloxi)antraceno y otros fotosensibilizadores de antraceno, así como 2,4-dietiltioxantona, 2-isopropiltioxantona, 4-isopropiltioxantona y otros fotosensibilizadores de tioxantona. Ejemplos representativos de productos comerciales incluyen DBA y DEA (fabricados por Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.) para fotosensibilizadores de antraceno y DETX e ITX (fabricados por Lambson Ltd.) para fotosensibilizadores de tioxantona y similares.

20 Preferentemente, el contenido de fotosensibilizador está en un intervalo del 0 al 8 por ciento en masa con respecto a la masa total de componentes fotopolimerizables. Un contenido superior al 8 por ciento en masa no es deseable porque representa una adición excesiva que ya no conduce a una mejora de los efectos.

25 Se debe señalar que, si se usa un fotosensibilizador de tioxantona como el fotosensibilizador, la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable tiende a amarillear y adquirir un tono que es más amarillo que el color basado en el pigmento (tono inherente) y, por lo tanto, preferentemente el contenido de un fotosensibilizador de tioxantona de este tipo se determina según se considere apropiado para cada color.

30 Concretamente, preferentemente las composiciones de tinta blanca y transparente que se ven afectadas más fácilmente por un cambio en el tono de color no contienen ningún compuesto de tioxantona como el fotosensibilizador. También, preferentemente las composiciones de tinta magenta y cian que presentan problemas si se produce un cambio en el tono usan un compuesto de tioxantona solo en la medida en que hacerlo no cause problemas con el tono. También, preferentemente, las composiciones de tinta negra y amarilla usan un compuesto de tioxantona como fotosensibilizador porque su tono no se ve afectado por un cambio de color y su fotopolimerizabilidad es menor en comparación con las composiciones de tinta de otros tonos.

35 <Colorante>

Se puede agregar un colorante de cada tono a la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, para obtener una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de cada color.

40 Para un colorante de este tipo, se puede usar cualquier pigmento o tinte usado tradicionalmente en composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable normales sin limitación; cuando se considera la propiedad de resistencia a la luz, sin embargo, se prefieren pigmentos tales como pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos.

45 Los pigmentos orgánicos incluyen, por ejemplo, pigmentos de laca colorante, así como azo, bencimidazolona, ftalocianina, quinacridona, antraquinona, dioxazina, índigo, tioíndigo, perileno, perinona, dicetopirrololpirrol, isoindolinona, nitro, nitroso, antraquinona, flavantrona, quinoftalona, pirantrona, indantrona y otros pigmentos y similares. Los pigmentos inorgánicos incluyen negro de humo, óxido de titanio, óxido de hierro rojo, grafito, negro de hierro, óxido de cromo verde, hidróxido de aluminio, etc.

50 También, los ejemplos específicos de pigmentos para la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención se enumeran, a continuación, por cada tono representativo.

En primer lugar, los pigmentos amarillos para usar la presente invención como una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de color amarillo incluyen, por ejemplo, C. I. pigmento amarillo 1, 2, 3, 12, 13, 14, 16, 17, 42, 73, 74, 75, 81, 83, 87, 93, 95, 97, 98, 108, 109, 114, 120, 128, 129, 138, 139, 150, 151, 155, 166, 180, 184, 185, 213, etc., o preferentemente C. I. pigmento amarillo 150, 155, 180, 213, etc.

55 Los pigmentos magenta para usar la presente invención como una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de color magenta incluyen, por ejemplo, C. I. pigmento rojo 5, 7, 12, 22, 38, 48:1, 48:2, 48:4, 49:1, 53:1, 57, 57:1, 63:1, 101, 102, 112, 122, 123, 144, 146, 149, 168, 177, 178, 179, 180, 184, 185, 190, 202, 209, 224, 242, 254, 255, 270, C. I. pigmento violeta 19, etc., o preferentemente C. I. pigmento rojo 122, 202, C. I. pigmento violeta 19, etc.

60 Los pigmentos cian para usar la presente invención como una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de color cian incluyen, por ejemplo, C. I. pigmento azul 1, 2, 3, 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6, 16, 18, 22, 27, 29, 60, etc., o preferentemente C. I. pigmento azul 15:4, etc.

Los pigmentos negros para usar la presente invención como una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de color negro incluyen, por ejemplo, negro de humo (C. I. pigmento negro 7), etc.

65 Los pigmentos blancos para usar la presente invención como una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de color blanco incluyen, por ejemplo, óxido de titanio, óxido de aluminio, etc., o preferentemente

óxido de titanio cuya superficie haya sido tratada con alúmina, sílice u otros materiales diferentes.

Preferentemente, el contenido de pigmento en la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención es del 1 al 20 por ciento en masa con respecto a la cantidad total de la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable. Si el contenido de pigmento es inferior al 1 por ciento en masa, la calidad de imagen del material impreso obtenido tiende a disminuir. Si el contenido excede el 20 por ciento en masa, por otro lado, las características viscométricas de la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable tienden a verse afectadas negativamente.

<Dispersante de pigmento>

La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención puede contener un dispersante de pigmento, según sea necesario.

Para el dispersante de pigmento, que se usa para mejorar la dispersabilidad del pigmento y la estabilidad de conservación de la composición de tinta propuesta por la presente invención, se puede emplear sin limitación cualquiera de los dispersantes de pigmento usados tradicionalmente, pero se prefiere el uso de dispersantes poliméricos, por ejemplo. Dispersantes de pigmento de este tipo incluyen dispersantes de carbodiimida, dispersantes de poliéster amina, dispersantes de aminas de ácidos grasos, dispersantes de poliácido modificado, dispersantes de poliuretano modificado, dispersantes no iónicos de polímeros multicadena, activadores de iones poliméricos, etc. Se puede usar cualquiera de estos dispersantes de pigmento solo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

Preferentemente, el dispersante de pigmento mencionado anteriormente está contenido en 1 a 200 partes en masa cuando la cantidad total de pigmento usada representa 100 partes en masa. Si el contenido de dispersante de pigmento es inferior a 1 parte en masa, la dispersabilidad del pigmento y la estabilidad en el almacenamiento de la composición de tinta propuesta por la presente invención pueden disminuir. Entretanto, aunque el dispersante de pigmento puede estar contenido en más de 200 partes en masa, hacerlo puede no producir ninguna diferencia en términos de efectos. Un límite inferior más preferido es 5 partes en masa, mientras que un límite superior más preferido es 60 partes en masa, para el contenido de dispersante de pigmento.

<Agente tensioactivo>

Para mejorar su estabilidad de descarga, preferentemente la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención contiene un agente tensioactivo de silicona u otro agente tensioactivo usado tradicionalmente en composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable como un agente tensioactivo, de acuerdo con el cabezal de chorro de tinta usado.

Los ejemplos específicos de agentes tensioactivos de silicona incluyen aceite de silicona modificado con poliéter, polidimetilsiloxano modificado con poliéster, metil alquil polisiloxano modificado con poliéster, etc. Cualquiera de los anteriores se puede usar solo o se pueden usar dos o más tipos en combinación.

Preferentemente, el contenido de agente tensioactivo en la composición de tinta propuesta por la presente invención es del 0,005 al 1,0 por ciento en masa. Si este contenido es inferior al 0,005 por ciento en masa, aumentará la tensión superficial de la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención y disminuirá su estabilidad de descarga del cabezal de chorro de tinta. Si el contenido excede el 1,0 por ciento en masa, por otro lado, se generarán más burbujas en la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable y su estabilidad de descarga disminuirá.

<Aditivos>

Se pueden agregar diferentes tipos de aditivos a la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable propuesta por la presente invención, según sea necesario, para manifestar diversas funcionalidades. Concretamente, estos aditivos incluyen fotoestabilizador, agente de tratamiento superficial, antioxidante, agente antienviejecimiento, promotor de la reticulación, inhibidor de la polimerización, plastificante, conservante, ajustador del pH, agente antiespumante, agente humectante, etc. También, las resinas no curables que funcionan como vehículo no se pueden combinar.

El método de preparación de la composición de tinta propuesta por la presente invención no está limitado en modo alguno, y se puede preparar añadiendo todos los materiales anteriormente mencionados y mezclándolos en un molino de bolas, molino de tres rodillos, etc.

Cabe señalar que la composición de tinta propuesta por la presente invención también se puede preparar mezclando el pigmento, el dispersante de pigmento y los componentes fotopolimerizables para obtener de antemano una tinta base concentrada y agregando a continuación los componentes fotopolimerizables, el iniciador de la fotopolimerización, así como agente tensioactivo y otros aditivos según sea necesario, a la tinta base concentrada para lograr la estructura química deseada de una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable.

Preferentemente el material base a imprimir con la composición de tinta propuesta por la presente invención es un material base constituido por material de suelo, cloruro de vinilo, tereftalato de polietileno, policarbonato, etc.; sin embargo, cualquier material base impreso tradicionalmente con composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable (papel, película plástica, cápsulas, geles, hoja metálica, vidrio, material textil, etc.) se puede imprimir con la composición de tinta propuesta por la presente invención sin problemas.

El método para imprimir y curar la composición de tinta propuesta por la presente invención puede ser

específicamente un método mediante el cual la composición de tinta propuesta por la presente invención se descarga sobre un material base desde un cabezal de chorro de tinta de baja viscosidad, después de lo cual la película de recubrimiento de la composición de tinta propuesta por la presente invención que se ha descargado sobre el material base se expone a la luz y se cura de este modo.

- 5 Por ejemplo, la descarga sobre el material base (impresión de imágenes) se puede implementar suministrando la composición de tinta propuesta por la presente invención al cabezal de impresora compatible con baja viscosidad de la impresora de grabación por chorro de tinta y descargando a continuación la composición de tinta del cabezal de impresión de tal manera que la película de recubrimiento sobre el material base tendrá un espesor de película de 1 a 60 μm , por ejemplo. También, la exposición a la luz y el curado (curado de imágenes) se pueden implementar irradiando luz sobre la película de recubrimiento de la composición de tinta propuesta por la presente invención que se ha aplicado sobre el material base como imágenes.

En cuanto al dispositivo de impresora de grabación por chorro de tinta con el que imprimir la composición de tinta propuesta por la presente invención, se puede utilizar cualquier dispositivo de impresora de grabación por chorro de tinta equipado con un cabezal de chorro de tinta de baja viscosidad. Se debe señalar que, si se usa un dispositivo de impresora de grabación por chorro de tinta de tipo continuo, se añade además un agente de adición de conductividad a la composición de tinta propuesta por la presente invención para ajustar su conductividad.

La fuente de luz usada en el curado anteriormente mencionado de la película de recubrimiento puede ser luz ultravioleta (UV), luz ultravioleta (diodo emisor de luz (LED)), haz de electrones, luz visible, etc., donde se prefiere un diodo emisor de luz (LED) que genera luz ultravioleta con una longitud de onda máxima de emisión en un intervalo de 350 a 420 nm del aspecto ambiental.

La luz ultravioleta de una fuente de luz de diodo emisor de luz (LED) se refiere a "luz irradiada por un diodo emisor de luz que genera luz ultravioleta con una longitud de onda máxima de emisión en un intervalo de 350 a 420 nm".

Ejemplos

25 La presente invención se explica con mayor detalle a continuación mediante la citación de ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos. Se debe señalar que, salvo que se indique lo contrario, "porcentaje" y "parte" se refieren a "porcentaje en masa" y "parte en masa", respectivamente.

<Temperatura de transición vítrea T_g >

30 En este caso, la temperatura de transición vítrea T_g es igual a la temperatura de transición vítrea teórica obtenida mediante la ecuación de Wood como se muestra a continuación:

Ecuación de Wood: $1/T_g = W_1/T_{g1} + W_2/T_{g2} + W_3/T_{g3} + \dots + W_x/T_{gx}$

(En la ecuación, T_{g1} a T_{gx} representan las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de monómeros polimerizables 1, 2, 3, ..., constituyendo x el copolímero, respectivamente, mientras que W_1 a W_x representan las fracciones de masa de los monómeros 1, 2, 3, ..., x, respectivamente, y T_g representa la temperatura de transición vítrea teórica. Cabe señalar que la temperatura de transición vítrea en la ecuación de Wood es una temperatura absoluta).

Los materiales usados en los siguientes Ejemplos y Ejemplos comparativos se enumeran a continuación.

40 <A. Acrilato de 2-(aliloximetil)metilo>

<B. Monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos>

Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3)

Triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3)

45 <C. Monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida>

Oligómero modificado con amina (oligómero de un compuesto de amina acrilatada que tiene dos grupos funcionales fotopolimerizables y dos grupos amino en su molécula) (CN371: fabricado por Sartomer Inc.)

Aciriloilmorfolina

N-vinilcaprolactama

50 <E. Compuestos fotopolimerizables combinables>

Diacrilato de hexanodiol

Acrilato de butilciclohexilo (acrilato de 4-*terc*-butilciclohexilo)

Acrilato de trimetilciclohexilo (acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo)

Acrilato de isobornilo

55 Acrilato de bencilo

Acrilato de etilcarbitol

<Iniciadores de la fotopolimerización>

TPO: óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina

SB-PI719: óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina

60 <Fotosensibilizador>

DETX: 2,4-dietiltioxantona

<Inhibidores de la polimerización>

UV-5: maleato de dioctilo

UV-22: inhibidor de la polimerización de quinonas (fabricado por Kromachem Ltd.)

65 <Agentes niveladores de silicona>

BYK-315N (fabricado por BYK-Chemie GmbH)

BYK-331 (fabricado por BYK-Chemie GmbH)

<Dispersante de pigmento>

SS32000 (SOLSPERSE 32000) (fabricado por Lubrizol Japan Limited)

- 5 Preparación de las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable>
Mezclas, producidas respectivamente combinando el pigmento, dispersante de pigmentos y componentes fotopolimerizables en las relaciones de composición (relaciones en masa) de las Tablas 1 y 2, se dispersaron usando un molino Eiger (con perlas de circonia de 0,5 mm de diámetro usadas como medio) para obtener composiciones base.
- 10 Los componentes respectivos se combinaron en las composiciones base obtenidas de acuerdo con las estructuras de composición (porcentaje en masa) enumeradas en las Tablas 1 y 2, y a continuación se mezclaron con agitación, para obtener las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable en los Ejemplos y Ejemplos comparativos.
(Medición de la viscosidad de la composición de tinta)
- 15 Se midió la viscosidad de las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos usando un viscosímetro tipo E (nombre del producto: viscosímetro RE100L, fabricado por Toki Sangyo Co., Ltd.) en condiciones de 25 °C de temperatura y 20 rpm de velocidad del rotor. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.
- 20 (Estabilidad de conservación)
Las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos se introdujeron cada una en un vial de vidrio que a continuación se selló y se conservó durante siete días a 70 °C, después de lo cual se evaluó el estado de la composición de la tinta de acuerdo con los siguientes estándares de evaluación:
O: no hay espesamiento ni sedimentación.
Δ: se produce espesamiento y sedimentación que desaparecerán una vez que se agite ligeramente el vial.
X: se produce un espesamiento y sedimentación que no desaparecerán incluso después de agitar fuertemente el vial.
- 30 (Estabilidad de descarga)
Un dispositivo (de grabación) de impresión por chorro de tinta equipado con una boquilla de chorro de tinta para tintas de baja viscosidad, así como las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se dejaron reposar durante 24 horas a una temperatura ambiente de 25 °C para llevar las temperaturas del dispositivo de impresión por chorro de tinta y las composiciones de tinta a 25 °C. Después de eso, a 25 °C, cada composición de tinta se usó para imprimir continuamente (imprimir texto) sobre PVC80 (lámina de resina de cloruro de vinilo (12 cm x 18 cm), fabricada por Lintec Corporation) para evaluar la estabilidad de descarga de acuerdo con los estándares siguientes:
O: la impresión no se altera y la composición de tinta se puede descargar de manera estable.
X: la impresión se altera o la composición de tinta no se puede descargar de manera estable.
- 40 (Curabilidad)
Un dispositivo (de grabación) de impresión por chorro de tinta equipado con una boquilla de chorro de tinta para tintas de baja viscosidad, así como las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable obtenidas en los Ejemplos y Ejemplos comparativos, se dejaron reposar durante 24 horas a una temperatura ambiente de 25 °C para llevar las temperaturas del dispositivo de impresión por chorro de tinta y las composiciones de tinta a 25 °C. Después de eso, a 25 °C, cada composición de tinta se usó para imprimir continuamente (imprimir texto) sobre PVC80 (lámina de resina de cloruro de vinilo (12 cm x 18 cm), fabricada por Lintec Corporation), después de lo cual la composición de la tinta se curó con una lámpara LED UV fabricada por Phoseon Technology, Inc., a una cantidad acumulada de luz UV de 180 m², manteniendo la distancia entre la lámpara y la superficie de aplicación de tinta en 2 cm. A continuación se frotó cada película de recubrimiento curada con un bastoncillo de algodón para evaluar la curabilidad en función del grado de eliminación de la película de recubrimiento de la siguiente manera:
O: no eliminada.
Δ: ligeramente eliminada.
- 50 X: eliminada.
- 55 (Pegajosidad)
Cada película de recubrimiento curada como se ha descrito anteriormente se tocó con un dedo y se comprobó visualmente el estado posterior de la superficie de la película de recubrimiento, para evaluar la pegajosidad de la siguiente manera:
O: no quedan huellas dactilares en la película de recubrimiento.
Δ: quedan ligeramente huellas dactilares en la película de recubrimiento.
X: quedan huellas dactilares en la película de recubrimiento.
- 60 (Adherencia)
Cada película curada obtenida en la evaluación de curabilidad se cortó transversalmente con un cuchillo de corte,

tras lo cual una cinta de celofán (nombre comercial: CELLOTAPE (marca registrada), fabricada por Nichiban Co., Ltd.) se pegó al área cortada y a continuación se despegó para evaluar el grado de despegado de la película curada de la lámina de resina de cloruro de vinilo de acuerdo con los estándares siguientes:

O: la película curada no se despegó.

5 Δ: la película curada se despegó, pero el área despegada es inferior al 20 %.

X: el área despegada de la película curada es del 20 % o más.

(Propiedad de flexión)

10 Cada película curada obtenida en la evaluación de curabilidad se dobló 180 grados en una dirección de pliegue en montaña y también en una dirección de pliegue en valle, para evaluar la propiedad de flexión de la tinta impresa de acuerdo con los estándares de evaluación siguientes:

O: no se generan grietas lineales ni grietas finas en la película de recubrimiento cuando se dobla.

Δ: al doblarse se generan finas grietas en la película de recubrimiento.

X: al doblarse se generan grietas lineales en la película de recubrimiento.

15

(Resistencia a los disolventes)

20 Cada película curada obtenida en la evaluación de curabilidad se frotó 20 veces en su superficie con un paño blanqueado humedecido con alcohol isopropílico, aplicando una carga de 500 g al paño, usando un probador de frotamiento tipo Gakushin (fabricado por Daiei Kagaku Seiki MFG. Co., Ltd.), después de lo cual se observaron visualmente el estado de suciedad del paño blanqueado y el estado de la superficie frotada de la película curada para determinar el grado de disolución de la película curada y evaluar la resistencia a los disolventes de acuerdo con los estándares siguientes:

O: ni el paño blanqueado está sucio ni la película curada está desgastada.

Δ: el paño blanqueado está sucio, pero no se observa desgaste en la película curada.

25 X: el paño blanqueado está sucio y la película curada también está desgastada.

[Tabla 1]

		Ejemplos							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Acrilato de 2-(aliloximetil)metilo		15	15	15	15	8	25	15	15
Oligómero modificado con amina		4	4	4	4	4	4	4	4
Acriloilmorfolina		-	-	-	-	-	-	-	14,5
N-vinilcaprolactama		14,5	14,5	14,5	14,5	14,5	5	14,5	-
Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3)		10	10	10	10	10	10	10	10
Triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3)		-	-	-	-	-	-	-	-
Diacrilato de hexanodiol		-	-	-	-	5	-	-	-
Acrilato de butilciclohexilo		10	10	10	10	10	10	-	10
Acrilato de trimetilciclohexilo		-	-	-	-	-	-	10	-
Acrilato de isobomilo		2	2	2	2	2	2	2	2
Acrilato de bencilo		16,15	10,3	11,24	13,52	18,15	15,65	16,15	16,15
Acrilato de etilcarbitol		9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
TPO		7	9	8,5	7	7	7	7	7
SBPI719		2	-	-	-	2	2	2	2
DETX		0,1	0,2	1	4	0,1	0,1	0,1	0,1
UV-5		2	2	2	3	2	2	2	2
UV-22		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
BYK-315N		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
BYK-331		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dispersantes de pigmento	PB15: 4	1,35	-	-	-	1,35	1,35	1,35	1,35
	PR122	-	2	-	-	-	-	-	-
	PY155	-	-	2	-	-	-	-	-
	PB7	-	-	-	1,3	-	-	-	-
	Acrilato de bencilo	4,86	9,7	7,76	4,66	4,86	4,86	4,86	4,86
	SS32000	0,54	0,8	1,5	0,52	0,54	0,54	0,54	0,54
Total		100	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad		11,0	10,8	10,7	11,0	12,8	9,5	11,7	13,5
Estabilidad de conservación		O	O	O	O	O	O	O	O
Estabilidad de descarga		O	O	O	O	O	O	O	O
Curabilidad		O	O	O	O	O	O	O	O
Pegajosidad		O	O	O	O	O	O	O	O
Adherencia		O	O	O	O	O	O	O	O
Propiedad de flexión		O	O	O	O	O	O	O	O
Resistencia a los disolventes		O	O	O	O	O	O	O	O

[Tabla 2]

		Ejemplos					Ejemplos comparativos			
		9	10	11	12	13	1	2	3	4
Acrilato de 2-(aliloximetil)metilo		15	11	15	15	15	3	45	15	15
Oligómero modificado con amina		4	4	4	4	4	4	4	4	4
Acriloilmorfolina		-	34	-	-	-	-	-	-	-
N-vinilcaprolactama		14,5	-	14,5	14,5	-	14,5	10	14,5	14,5
Triacrilato de trimetilolpropano etoxilado (3)		-	10	6	18	10	10	10	4	25
Triacrilato de trimetilolpropano propoxilado (3)		10	-	-	-	-	-	-	-	-
Diacrilato de hexanodiol		-	-	5	-	-	5	-	5	-
Acrilato de butilciclohexilo		10	10	10	10	15	10	5	10	10
Acrilato de trimetilciclohexilo		-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acrilato de isobomilo		2	2	2	2	2	2	-	2	2
Acrilato de bencilo		16,15	0,65	15,15	8,15	25,65	23,15	-	17,15	1,15
Acrilato de etilcarbitol		9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	7,15	9,5	9,5
TPO		7	7	7	7	7	7	7	7	7
SBPI719		2	2	2	2	2	2	2	2	2
DETX		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
UV-5		2	2	2	2	2	2	2	2	2
UV-22		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
BYK-315N		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
BYK-331		0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Dispersantes de pigmento	PB15: 4	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35	1,35
	PR122	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PY155	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PB7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acrilato de bencilo	4,86	4,86	4,86	4,86	4,86	4,86	4,86	4,86	4,86
	SS32000	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54	0,54
Total		100	100	100	100	100	100	100	100	100
Viscosidad		10,3	17,3	10,1	14,2	7,5	12,1	6,6	9,4	13,3
Estabilidad de conservación		O	O	O	O	O	O	O	O	O
Estabilidad de descarga		O	O	O	O	O	O	O	O	O
Curabilidad		O	O	O	O	Δ	O	O	O	O
Pegajosidad		O	O	O	O	Δ	X	O	X	O
Adherencia		O	O	O	O	O	O	X	O	X
Propiedad de flexión		O	O	O	O	O	O	X	O	X
Resistencia a los disolventes		O	O	O	O	O	O	O	X	O

Según los resultados de los Ejemplos, las composiciones de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable conformes a la presente invención demostraron unas propiedades de curabilidad, pegajosidad, adherencia, flexión y resistencia a los disolventes excelentes. Por el contrario, el Ejemplo comparativo 1 con un contenido menor de acrilato de 2-(aliloximetil)metilo no logró una buena pegajosidad, el Ejemplo comparativo 2 con un mayor contenido de acrilato de 2-(aliloximetil)metilo no logró conseguir buenas propiedades de adherencia y flexión, el Ejemplo comparativo 3 que contenía menos componentes B presentó mala pegajosidad y resistencia a los disolventes y el Ejemplo comparativo 4 que contenía más componentes B tuvo malas propiedades de adherencia y flexión.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable que contiene compuestos fotopolimerizables y un iniciador de la fotopolimerización, cumpliendo la composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de A a D:
 - A. el acrilato de 2-(aliloximetil)metilo está contenido entre un 5 y un 40 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables;
 - B. los monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 0 °C o menos están contenidos entre un 5 a un 20 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables;
 - C. están contenidos monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida; y
 - D. la composición de tinta tiene una viscosidad de 30 mPa•s o menos a 25 °C.
en donde las resinas no curables que funcionan como vehículo no se pueden combinar.
2. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida en un 5 a un 45 por ciento en masa en todos los compuestos fotopolimerizables.
3. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por contener en su molécula un compuesto de amina acrilatada que tiene dos grupos funcionales fotopolimerizables y dos grupos amino, así como acrilolmorfolina y/o N-vinilcaprolactama, como monómeros y/u oligómeros que contienen grupos amino y/o grupos amida.
4. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene monómeros multifuncionales y/u oligómeros multifuncionales con una temperatura de transición vítrea de 40 °C o más en un 10 por ciento en masa o menos en todos los compuestos fotopolimerizables.
5. La composición de tinta para la impresión por chorro de tinta fotocurable de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que contiene un colorante.