

Título: Influencia de las variables de proceso sobre las tonalidades obtenidas en baldosas decoradas por ink-jet

Acrónimo: SHADE

Referencia: IMDEEA/2018/35

Participantes: ITC-AICE



Entregable	E2.2 Revisión sobre los procesos de impresión y tipología de las tintas inkjet, y normativa aplicable en la emisión de COVs
PT Asociado	Paquete de trabajo 2. Situación actual de la dispersión de tonalidades y emisión de COVs en la industria cerámica.
Tareas asociadas	<p>2.2. <i>Normativa aplicable al sector cerámico en emisiones de COVs.</i></p> <p>2.3 . <i>Estudio de las tintas cerámicas para aplicación ink-jet.</i></p> <p>2.4 <i>Estudio del proceso de impresión de gota en la decoración digital cerámica</i></p>
Fecha	Septiembre 2018
Nivel de diseminación	PU

Índice

1. Tarea 2.2. Normativa aplicable al sector cerámico en emisiones de COVs.....	2
1.1. Antecedentes	2
1.2. Introducción.....	2
1.3. Marco normativo en materia de contaminación odorífera	2
1.4. Marco normativo en materia de emisiones de COVs	4
1.4.1. Legislación aplicable a la fabricación de baldosas	4
1.4.2. Legislación de carácter general en España e Italia	5
1.5. Niveles de olor y de emisión de COVs en la fabricación de baldosas cerámicas	6
2. Tarea 2.3. Estudio de las tintas cerámicas para aplicación ink-jet.....	8
2.1. Características de las suspensiones	8
2.2. Otras tipologías de suspensiones.....	10
2.2.1. Tintas para procesos de tercer fuego	10
2.2.2. Tintas en base acuosa	10
2.2.3. Esmaltes digitales	11
3. Tarea 2.4. Estudio del proceso de impresión de gota en la decoración digital cerámica..	12
3.1. Cabezales para la impresión por chorro de tinta	12
3.1.1. Aspectos generales.....	12
3.1.2. Características de los principales cabezales utilizados en cerámica	13
4. REFERENCIAS.....	17
5. Anexo	19
5.1. Búsqueda bibliográfica sobre los procesos de impresión y tipología de las tintas inkjet	21
5.1.1. Artículos técnicos	21

1. Tarea 2.2. Normativa aplicable al sector cerámico en emisiones de COVs

1.1. Antecedentes

En referencia al proyecto SHADE (IMDEEA/2018/35) se ha preparado el presente informe sobre la legislación ambiental referente a las emisiones atmosféricas canalizadas de carácter industrial de compuestos orgánicos volátiles (COV) y a las afecciones olfativas producidas por los mismos. El informe se ha centrado en el análisis de la legislación ambiental aplicable en la industria de fabricación de baldosas cerámicas, especialmente en España e Italia, dado que son los principales países europeos fabricantes de dicho producto.

1.2. Introducción

Los compuestos orgánicos volátiles (COV), se definen en la Directiva 1999/13/CE como aquellos compuestos orgánicos, incluida la fracción de creosota, que tienen a 293,15 K una presión de vapor de 0,01 kPa o más, o que tenga una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso. El método de referencia para estos compuestos emitidos a partir de fuentes estacionarias es la detección de ionización de llama (FID), que mide los compuestos orgánicos volátiles totales (COVT) y cuyo resultado se expresa como carbono total en mg/m³.

En general, este tipo de compuestos son liberados a la atmósfera por la quema de combustibles, como gasolina, madera, carbón o gas natural, y por disolventes, pinturas y otros productos empleados en procesos industriales.

En la industria cerámica, la presencia de la materia orgánica va asociado a las materias primas del soporte y a los diferentes aditivos utilizados durante la etapa de decoración. En ambos casos su presencia es muy variable, a modo de ejemplo, el intervalo de concentración en el soporte oscila desde el 0,05 al 0,5 % en peso. Por su parte, la tipología y cantidad de materia orgánica en la decoración depende de la técnica utilizada. Esta materia orgánica provoca la presencia de COVs, principalmente, en las emisiones procedentes de las aspiraciones de la línea de decoración y de los hornos de cocción.

En algunos casos las sustancias orgánicas procedentes del proceso de cocción tienen umbrales olfativos bajos, lo que implica que puedan producir molestias olfativas en la propia planta o incluso en poblaciones cercanas. En este caso el método de referencia de medida de olor se basa en la norma UNE-EN 17325 "Determinación de la concentración de olor por olfatometría dinámica", la cual cuantifica los olores en unidades de olor europeas, ou_e.

1.3. Marco normativo en materia de contaminación odorífera

La fabricación de baldosas cerámicas se encuentra afectada por la Directiva 2010/75/UE, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 24 de noviembre de 2010, sobre las emisiones industriales, más conocida por sus siglas como Directiva DEI (IED en inglés).

Una de las obligaciones fundamentales de las instalaciones incluidas en el ámbito de aplicación de dicha directiva, es la aplicación de las mejores técnicas disponibles (MTD), es decir, las técnicas más eficaces para lograr un nivel general alto de protección del medio ambiente en su conjunto mediante el establecimiento de niveles de emisión asociados a las MTDs (NEA-MTD).

Las MTDs se establecen mediante una sistemática abierta y participativa que tiene como finalidad la elaboración de los Documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (Documentos BREF), dichos documentos son sometidos a revisión de forma periódica (aproximadamente cada 8 años). El documento BREF para la industria cerámica, se publicó en

agosto 2007, bajo el marco de la Directiva IPPC, actualmente sustituida por la Directiva IED, no obstante se espera que durante el año 2019 se inicie el proceso de revisión de este BREF actualizando su contenido e incluyendo todas las novedades introducidas por la Directiva IED.

Sin embargo, la emisión de olor asociado al sector cerámico no dispone en la actualidad de un valor límite de emisión en el BREF de referencia y tampoco en las Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI) concedidas a empresas fabricantes de baldosas cerámicas en España e Italia.

A nivel europeo, no se ha desarrollado normativa específica para el caso de contaminación odorífera. La legislación de carácter general de aplicación en España no recoge una limitación a nivel odorífero en la actualidad, ni a nivel nacional, ni autonómico. La iniciativa más destacable relacionada con olores fue la publicación en 2005, por parte de la Generalitat de Cataluña, de un anteproyecto de ley sobre la contaminación odorífera, que incluía valores límites en calidad de aire. Sin embargo, este anteproyecto no ha sido aún elevado al rango de ley autonómica. Aun así, la información contenida en dicho anteproyecto es la base más utilizada a nivel legislativo por parte de ayuntamientos españoles que pretenden abordar la problemática asociada a olores en sus municipios.

Así, a nivel local, los ayuntamientos han regulado este tipo de contaminación mediante la publicación de ordenanzas municipales. Existen ordenanzas que establecen umbrales de olor máximo como son el caso de Llicà de Vall, Banyoles, Riudellots de la Selva (municipios de Cataluña) y San Vicent del Raspeig (Comunidad Valenciana). Los ayuntamientos de Alcantarilla y San Pedro del Pinatar (Murcia) tienen ordenanzas que regulan la ubicación de las actividades con alto potencial de producir olor con el fin de alejarlas de las zonas urbanas.

En el caso de Italia, la legislación referente a olores está actualmente en proceso de desarrollo. Recientemente se ha realizado una modificación del Dlgs 152/2006 con el fin de añadir un artículo por el cual se habilita a la administración a incluir en las AAI valores límite de emisión para las sustancias odoríferas (mg/Nm^3), criterios para definir la cantidad o concentración máxima de la emisión odorífera (ouE/m^3 o ouE/s).

Esta modificación afecta a la industria de fabricación de baldosas cerámicas, donde se han reportado episodios odoríferos asociados a esta industria desde 2013 que se han acompañado de quejas vecinales. Para afrontar esta problemática, Italia dispone de unas directrices, enfocadas al sector cerámico, que permiten realizar modificaciones en las AAI cuando en una instalación concreta se introduce una nueva línea de decoración o existe un aumento superior al 50% de la cantidad utilizada de sustancias orgánicas.

Estas directrices obligan a las instalaciones a justificar que su actividad no va a producir molestias olfativas. Para ello, han de preparar un proyecto justificativo o un estudio de dispersión de olores, dependiendo de la magnitud de la modificación.

En particular, se debe comprobar que la instalación provoca en sus inmediaciones valores de olor inferiores a los mostrados en la Tabla 1, en función de la zona con presencia de receptores sensibles.

Tabla 1. Valores indicativos de olor determinados en la nueva directriz italiana del sector cerámico.

333	Valor indicativo en área residencial (ouE/m^3)	Valor indicativo área no residencial (ouE/m^3)
< 200	3	4
200 – 500	2	3
> 500	1	2

1.4. Marco normativo en materia de emisiones de COVs

1.4.1. Legislación aplicable a la fabricación de baldosas

El caso de la emisión de COV es diferente al caso de las emisiones odoríferas. El BREF de cerámica, en su capítulo 5, relativo a la identificación de MTDs, únicamente menciona los COVs de forma genérica, identificándolos como un posible contaminante gaseoso generado en la etapa de cocción en el caso de la **fabricación de baldosas cerámicas**. Asimismo, en el citado capítulo se proponen una serie de medidas primarias para su reducción, sin incluir un valor de emisión de los mismos.

Entre las medidas primarias propuestas, se menciona la reducción de los precursores de los COVs en materias primas, ya que la utilización de materias primas de origen orgánico (aditivos, tintas, ligantes, etc.), favorece la presencia de estos compuestos en las emisiones generadas principalmente, en la etapa de cocción de los productos cerámicos.

Asimismo, en **determinados subsectores** de la industria cerámica, si se han identificado niveles de emisiones asociados a las mejores técnicas disponibles (NEA-MTD), respecto a la emisión de COVs, tal y como se resume en la Tabla 2.

Tabla 2. NEA-MTD para COVs en diferentes subsectores de la industria cerámica.

Subsector	NEA-MTD	Proceso	MTD
Tejas y ladrillos	5 – 20 mg/Nm ³ de C total	Cocción	Proceso de combustión térmica
Productos refractarios	5 – 20 mg/Nm ³ de C total	Cocción	Proceso de combustión térmica Filtros de carbón activado
Cerámicas técnicas	5 – 20 mg/Nm ³ de C total	Cocción	Proceso de combustión térmica
Abrasivos inorgánicos	5 – 20 mg/Nm ³ de C total	Cocción	Proceso de combustión

A nivel autonómico, las Autorizaciones Ambientales Integradas (AAI), concedidas a empresas fabricantes de baldosas cerámicas en la Comunidad Valenciana, no incluyen valores límite de emisión para compuestos orgánicos volátiles. Esta situación sería extrapolable a la totalidad del territorio nacional debido que es un sector localizado principalmente en la citada Comunidad Autónoma.

Respecto a otros subsectores cerámicos como es el caso de cerámica estructural (tejas y ladrillos), algunas comunidades autónomas han establecido un valor límite de emisión (VLE) para los COV, considerando la normativa general de emisiones industriales aplicable a actividades no incluidas en DEI. A modo de ejemplo, se incluye los VLE aplicables a dichos procesos y extraídos de una AAI concedida a una empresa localizada en Castilla la Mancha:

- Horno túnel: 50 mg/Nm³ (COVNM o COV no metano)
- Secadero: 20 mg/Nm³ (COVNM o COV no metano)

Por otro lado, en Italia se están incluyendo en las AAI un NEA-MTD para COVs, aunque no aparece de forma explícita en el BREF de cerámica, debido a que la región de Emilia Romaña se incluyó en el año 1994 límites para COVs y aldehídos a través de la orden n. 6840 del comité nacional de contaminación atmosférica de Emilia Romaña (CRIAER).

Esta orden impone valores límites para COVs y aldehídos que se reflejan en los hornos de cocción de productos cerámicos esmaltados. En la Tabla 3, se resumen los contaminantes atmosféricos de naturaleza orgánica identificados en una AAI de una empresa de baldosas cerámicas italiana, así como el VLE establecido y la etapa de proceso donde la emisión de este contaminante está regulado.

Tabla 3. VLE para los COV en las AAI concedidas en Italia a fabricantes de baldosas cerámicas.

Parámetro	VLE	Proceso
COV	50 mg/Nm ³ de C total	Cocción
Aldehídos	20 mg/Nm ³ de C total	Cocción
Cloruro de metileno	15 mg/Nm ³	Imprimación de poliuretano

1.4.2. Legislación de carácter general en España e Italia

A nivel estatal, el Real Decreto 117/2003, sobre limitación de emisión de COV debidos al uso de disolventes en determinadas actividades, fija valores límite de emisión de COV en función de la cantidad de disolvente utilizado en la instalación.

En la Tabla 4 se incluye, a modo de ejemplo, los VLE para determinadas actividades.

Tabla 4. VLE para los COV aplicados a determinadas actividades en el RD 117/2003.

Actividad (Umbral de consumo de disolvente (t/año))	Umbral de consumo de disolvente (t/año)	VLE (mg C/Nm ³)
Impresión en Offset de bobinas por calor (>15).	15-25	100
	>25	20
Rotograbado de publicaciones (>25).	--	75
Otras unidades de rotograbado, flexografía, impresión serigráfica rotativa, laminado o barnizado (>15), (impresión serigráfica rotativa sobre textil o en cartón/cartulina (>30)).	15-25	100
	>25	100
	>30	100
Fabricación de mezclas de recubrimientos, barnices, tintas y adhesivos (>100).	100-1.000	150
	>1.000	150

Asimismo, este Real Decreto, incluye VLE para instalaciones que utilicen sustancias o preparados de riesgo:

- 2 mg/Nm³, en el caso de emisiones de compuestos orgánicos volátiles que tengan asignadas las indicaciones de peligro H340, H350, H350i, H360D o H360F, o las frases de riesgo R45, R46, R49, R60 o R61, cuando el caudal másico de la suma de los compuestos que justifica el etiquetado con alguna de esas indicaciones de peligro o frases de riesgo sea mayor o igual a 10 g/h.
- 20 mg/Nm³, en el caso de emisiones de compuestos orgánicos volátiles halogenados que tengan asignadas las indicaciones de peligro H341 o H351, o las frases de riesgo R40 o R68, cuando el caudal másico de la suma de los compuestos que justifica el etiquetado con alguna de esas indicaciones de peligro o frases de riesgo sea mayor o igual a 100 g/h.

A nivel autonómico, existe legislación de carácter ambiental referida a la emisión de compuestos orgánicos volátiles, que tiene una aplicación general, cuando la instalación no se encuentra incluida en la Directiva DEI ni en el RD 117/2003. Por ejemplo, en la Comunidad Valenciana, se publicó el Decreto 127/2006 que incluye un valor límite de emisión genérico, es decir, para cualquier tipo de instalación, fijado en **50 mg/Nm³**, sin embargo, este VLE se derogó en el año 2014 con la publicación de la Ley 6/2014.

En Italia, el decreto que regula las emisiones de COV es el Decreto Legislativo n. 152/2006. Dicho Decreto aplica límites genéricos. En la Tabla 5 se recopilan los VLE aplicables en función de la categoría de la sustancia orgánica emitida y de su caudal másico.

Tabla 5. Valor límite de emisión dependiendo de la categoría del compuesto orgánico.

Compuesto orgánico	Caudal másico (g/h)	Valor límite de emisión (mg/Nm ³)
Clase I	≥ 25	10
Clase II	≥ 100	40
Clase III	≥ 2000	300
Clase IV	≥ 3000	600
Clase V	≥ 4000	1200

1.5. Niveles de olor y de emisión de COVs en la fabricación de baldosas cerámicas

Actualmente, existe un número reducido de análisis de la componente odorífera de las emisiones de la etapa de cocción de un horno cerámico.

Según la información de la *Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna* (ARPAE), la concentración de olores en chimenea se sitúa en los valores mostrados en la Tabla 6. Los valores mostrados dependen de la presencia de COV en la corriente de gases de salida y de la utilización de sistemas de depuración para dichos compuestos.

Tabla 6. Niveles de emisión de COVs en la fabricación de baldosas cerámicas

Compuesto	Concentración	Unidades
Olor	1.000 - 20.000	ou _e /m ³

La utilización de materias primas de carácter orgánico favorece la presencia de COVs, principalmente, en las emisiones procedentes de las aspiraciones de la línea de esmaltado y decoración y de los hornos de cocción.

Según un estudio de emisión de compuestos orgánicos volátiles en el proceso de fabricación de baldosas cerámicas (Gomar, 2012)¹, las emisiones canalizadas de COVs en la **etapa de esmaltado y decoración** por chorro de tinta, se sitúan por debajo de los 5 mg/Nm³.

En este mismo estudio se identifica en la muestra estudiada, que las emisiones de COVs asociadas a la **etapa de cocción presentan una elevada variabilidad en el rango** [2 - 41] mg/Nm³, observándose diferencias dependiendo del tipo de decoración, perteneciendo los valores mas altos a la decoración por **impresión de chorro de tinta**. Destaca que en ninguno de los casos estudiados se observaron valores superiores a los **50 mg/Nm³**, marcado como objetivo genérico para la emisión de COVs.

¹ GOMAR, S.; MONFORT, E.; ESCRIG, A.; MARTÍNEZ, J.; RUEDA, F. QUALICER 2012. Castellón, 13 - 14 febrero 2012

² **Agenzia regionale per la prevenzione, l'ambiente e l'energia dell'Emilia-Romagna** - <https://www.arpae.it/>

Los datos de emisión más recientes relativos a COV en la industria cerámica han sido publicados por la ARPAE italiana en 2017². En los mismos, se identifica la presencia de diversas sustancias orgánicas en las emisiones procedentes de la etapa de cocción de láminas cerámicas, asociando dicha emisión al uso de compuestos orgánicos en esmaltes y otros materiales de decoración. En la Tabla 7, se recogen los valores de emisión de dichas sustancias. Cabe destacar que las concentraciones detectadas no superan en ningún caso los 8 mg/Nm³, estando la mayoría por debajo de 1 mg/Nm³.

Tabla 7. Niveles de emisión de sustancias orgánicas durante la etapa de cocción.

Familia	Compuesto	Concentración (mg/Nm ³)
Hidrocarburos	C5-C8	4,4
	C9-C12	4,2
Aldehídos	Formaldehído	4,1
	Acetaldehído	2,8
	Acroleína	0,6
	Propionaldehído	0,7
	Butiraldehído	0,5
	Crotonaldehído	0,4
	Benzaldehído	1,3
	Butanal	2,5
Otros compuestos	Benceno	0,6
	Tolueno	0,1
	Xileno	0,1
	Acetona	7,9
	Otros aromáticos	0,1
	Siloxano	0,2
	Etanol	0,1
	Acetofenona	0,8
	Cetonas C6-C8	1,9
	MEK	3,0
	MIBK	0,2
	Acrilato	0,2

2. Tarea 2.3. Estudio de las tintas cerámicas para aplicación inkjet

El sistema de aplicación inkjet basa su funcionamiento en principio físicos diferentes de los utilizados en los métodos tradicionalmente utilizados en la decoración de baldosas cerámicas (serigrafía, aerografía, hueco grabado o aplicación de granillas vía seca). Estos cambios en los principios de funcionamiento de los equipos conllevan cambios en las tintas empleadas, siendo necesaria la adecuación tanto de su composición y naturaleza química, como de sus características físicas y, principalmente de su comportamiento reológico [1].

La calidad de la impresión inkjet reflejada entre otros aspectos en una ausencia de tonos viene determinada en gran medida por el comportamiento de las tintas. Y por ello, los requisitos exigidos a las mismas van más allá de las prescripciones de los fabricantes de los cabezales de impresión, e incluyen, el almacenamiento, la interacción con el sustrato y el ciclo de cocción [2].

2.1. Características de las suspensiones

La impresión por chorro de tinta en cerámica está habitualmente ligada a la decoración de las baldosas, por lo que normalmente el tipo de suspensiones empleadas son tintas cerámicas. Durante los primeros años de aplicación de la tecnología inkjet en el sector cerámico, se utilizaban “tintas solubles” basadas en complejos organometálicos [2]. Estas tintas presentaban problemas relacionados con su poca cromaticidad, inestabilidad e incluso coste [3]. La introducción de las tintas pigmentadas supuso un salto cualitativo muy importante en la tecnología inkjet puesto que estas tintas permitían reproducir gran parte del espacio cromático con unos costes muy competitivos [3].

Los componentes habituales en una tinta utilizada para la decoración cerámica mediante inkjet son:

- ❖ **Sólidos:** Son los responsables de la coloración o el efecto decorativo final tras la cocción de la pieza, constituyen la fracción inorgánica de la tinta y suelen ser pigmentos cerámicos y en algunos casos materias primas o fritas molturadas. Los pigmentos son cristales coloreados dispersos en los esmaltes o soportes que deben resistir el ataque químico y físico por parte de la fase líquida que se genera durante la cocción [4].
- ❖ **Vehículo:** Es el componente líquido utilizado para transportar el sólido hasta el sustrato cerámico. Los requisitos que debe cumplir el vehículo vienen determinados por el cabezal por el cual pasa la tinta para ser depositada en el sustrato. En el caso de los cabezales de gota bajo demanda utilizados en el sector cerámico, el requisito más importante es que no sean conductores de la electricidad para evitar problemas con los materiales piezoeléctricos que generan las gotas [5].

Los vehículos usados comúnmente son glicoles o ésteres, aunque también se utilizan aceites minerales o vegetales [6], y las principales propiedades que confieren a las tintas son proveer a la tinta la viscosidad y las propiedades humectantes adecuadas para la impresión, además de ayudar a conseguir la tensión superficial adecuada para obtener una correcta formación de gota.

- ❖ **Aditivos:** Su función principal es la estabilización coloidal de las partículas, lo que determina el comportamiento reológico y la estabilidad de las tintas. También pueden emplearse para modificar la tensión superficial y facilitar la desaireación de las tintas. La elección de los aditivos y su correcto porcentaje juega un papel fundamental en la formulación de la tinta, ya que de ello depende que la tinta no aglomere dentro del cabezal, evitando así la pérdida u obturación de inyectoros.

A continuación, se describen las principales propiedades o requisitos que se les exigen a las **tintas cerámicas** pigmentadas y su influencia en el proceso de impresión por chorro de tinta:

- **Viscosidad:** Las propiedades reológicas de las suspensiones coloidales dependen de la microestructura que viene determinada por las interacciones entre partículas, el movimiento Browniano y las fuerzas viscosas que actúan en la suspensión [12]. El conocimiento del comportamiento reológico de la suspensión es importante para controlar el flujo y aumentar el contenido en sólidos, manteniendo una fluidez adecuada, y evitando la sedimentación y aglomeración de la tinta. Tradicionalmente se ha asumido que el comportamiento de las tintas debe ser newtoniano, aunque en la actualidad se asumen cierto comportamiento pseudoplástico de estas suspensiones que, además de ser aceptable para el proceso, resulta beneficioso puesto que evita la sedimentación de la tinta.

La viscosidad de la tinta influye en la formación de gota debido a la resistencia al flujo. Una viscosidad suficientemente baja es necesaria para permitir el relleno del depósito del dispositivo piezoeléctrico en un periodo de tiempo muy corto (aprox. 100 ms), y la expulsión de la gota a través de la boquilla por el pulso de presión impartido por el elemento piezoeléctrico [2]. Una viscosidad muy alta puede producir la formación no deseada de gotas satélites que acompañan a la gota principal durante la proyección y perjudican la calidad de la imagen [7].

La viscosidad afecta también a la estirada y a la penetración de la tinta en el sustrato. De tal manera que no existe un valor único de viscosidad recomendado para las tintas inkjet si no que se sitúa en un intervalo que, a la temperatura de disparo, suele estar entre 15-25 mPa-s [8].

- **Tensión superficial.** La tensión superficial es la cantidad de energía necesaria para aumentar la superficie libre del líquido referida a la unidad de área y que tiene su origen en las fuerzas de cohesión entre las moléculas que forman el líquido. Esta propiedad afecta a la dinámica de los procesos de formación de gota y del punto, debido a la resistencia que ofrece en la generación de nuevas superficies. Debe ser lo suficientemente baja para permitir que la gota se separe de la boquilla, pero lo suficientemente alta para evitar cualquier goteo indeseado en ella [9]. Suele estar entre 25-35 mN/m. Los vehículos orgánicos empleados en las tintas proporcionan estos valores de tensión superficial a las tintas. De no ser así, pueden emplearse mezclas de líquidos o tensoactivos para ajustar esta propiedad [8].
- **Densidad.** La densidad de la suspensión es otra de las propiedades que determinan la formación de gota y de punto, y está directamente relacionada con el contenido en sólidos de la tinta, estando el valor habitual comprendido en el intervalo 1,2-1,4 g/cm³.
- **Tamaño de partícula.** Habitualmente se considera que, para evitar el bloqueo de las boquillas de los inyectores utilizados para la deposición de tintas cerámicas, el tamaño de partícula debe ser 20 veces menor que el de la boquilla [10]. Es por ello, que, los componentes sólidos de las tintas generalmente se micronizan hasta un tamaño medio de partícula entre 0,2 y 0,6 μm para evitar la obturación de los cabezales de impresión [11]. Sin embargo, la micronización produce un fuerte aumento de su superficie específica, que conlleva el inconveniente de una elevada tendencia de las partículas a aglomerarse. Por lo tanto, es necesario asegurar la estabilidad coloidal de las tintas después de la molienda. Además, las partículas micronizadas, una vez dispersas en el vehículo, están en continuo movimiento aleatorio debido a colisiones con las moléculas de disolvente en agitación térmica (movimiento browniano). Cuando las partículas chocan o se acercan mucho, las fuerzas atractivas acercan las partículas unas a otras produciendo su agregación. Estas fuerzas intermoleculares provienen de interacciones atractivas entre dipolo-dipolo conocidas como fuerzas de Van der Waals y son en muchos casos la causa de la floculación. que provoca normalmente un aumento de la velocidad de sedimentación [12]. Con el fin de evitar este efecto, deben generarse las fuerzas de repulsión adecuadas para mantener las partículas individualizadas. Estas fuerzas de repulsión pueden ser de naturaleza electrostática y/o estérica [13]. Para ello, se utilizan dispersantes poliméricos cuya adsorción sobre las partículas estabiliza la suspensión manteniendo las partículas individualizadas.

- **Volatilidad.** El vehículo utilizado en la obtención de las tintas no debe evaporarse rápidamente para evitar que el secado de la tinta provoque la deposición de sólidos que bloquee la boquilla. Por ello, se utilizan líquidos con una volatilidad muy baja y en ocasiones se añaden materiales para el control de la evaporación [5].
- **Estabilidad.** Las tintas deben mantener su estabilidad tanto en cuanto a sedimentación de las partículas se refiere como a la agregación de las mismas. Para ello, como se ha indicado anteriormente, se utilizan aditivos que actúan generando las fuerzas de repulsión adecuadas para mantener las partículas dispersas y estabilizan la suspensión.

2.2. Otras tipologías de suspensiones

En los últimos años, se han venido desarrollando tintas digitales adaptadas a distintos tipos de productos. Para ello, ha sido necesario adecuar las composiciones y los solventes para conseguir un comportamiento adecuado de las suspensiones en el proceso de impresión y la obtención de un producto con los requisitos técnicos y estéticos necesarios [14]. Entre las diferentes tipologías de suspensiones desarrolladas, más allá de las tintas pigmentadas en base solvente para monococción, se encuentran las tintas para procesos de tercer fuego, las tintas en base acuosa y los esmaltes digitales.

2.2.1. Tintas para procesos de tercer fuego

En el caso de los productos de tercer fuego, la decoración digital requiere de la utilización de tintas con distinta formulación a la de las utilizadas para productos de monococción. La diferencia entre ambos procesos radica en que en monococción la deposición de la tinta se realiza sobre el esmalte en crudo y poroso lo que facilita la succión de la tinta una vez aplicada, en cambio en las piezas de tercer fuego la deposición se realiza sobre un esmalte ya cocido y por tanto vitrificado e impermeable. Esta diferencia hace necesario utilizar disolventes con la velocidad de evaporación adecuada para conseguir la definición óptima de la gota sin problemas de secado en el cabezal [14]. Por otra parte, la diferente naturaleza de los vehículos orgánicos y los aditivos de las tintas digitales produce la aparición de incompatibilidades con algunos de los compuestos químicos utilizados en las tintas serigráficas empleadas tradicionalmente en el sector cerámico, siendo necesaria la modificación de estos compuestos y el desarrollo de algunos nuevos para conseguir los mismos efectos estéticos y un correcto comportamiento en el proceso de impresión.

2.2.2. Tintas en base acuosa

Debido a los problemas medioambientales que, en ocasiones, se asocian a las tintas en base solvente por su elevado contenido en COVs, los sistemas en base acuosa constituyen una alternativa ecológica para las tintas inkjet que puede proporcionar mejoras en términos de seguridad ambiental y personal [15]. Además, como ya se ha indicado en el apartado (x) la legislación en muchos países está conduciendo a la industria de fabricación de tintas a reducir el nivel de compuestos orgánicos volátiles en el vehículo y en los aditivos utilizados para ajustar las propiedades físicas y químicas de las mismas [12]. En estos sistemas, el agua constituye la mayor parte de la tinta siendo la proporción de compuestos volátiles menor. De tal manera que, los olores que se desprenden durante la impresión son mínimos y sólo se detectan en las inmediaciones de la impresora y las impresiones secas no desprenden olores residuales [16].

Las tintas en base orgánica (solvente) y en base acuosa tienen básicamente los mismos componentes: colorante (pigmento para la decoración cerámica), vehículo y aditivos. La diferencia entre los dos sistemas reside principalmente en el mecanismo de dispersión del pigmento. Los sistemas en base orgánica se diseñan teniendo en cuenta un amplio rango de propiedades físicas (siendo la tensión superficial y la viscosidad las más importantes) y de mecanismos de dispersión. Estas propiedades, como ya se ha indicado, se controlan mediante el uso de mezclas de vehículos y de los aditivos apropiados para conseguir la estabilización estérica. En el caso de los sistemas en base acuosa, los mecanismos de dispersión son diferentes, en ellos la estabilidad coloidal se obtiene mediante un mecanismo electrostático modificando el pH y utilizando aditivos que

permiten alcanzar un potencial zeta lo suficientemente elevado para mantener las partículas dispersas.

Uno de los aspectos que dificulta la formulación de las tintas en base acuosa es la diferencia de tensión superficial que presentan respecto a las tintas en base solvente. Como se muestra en la Tabla 8. Tensión superficial de diferentes medios solventes [17]., el agua presenta un valor de tensión superficial muy superior al de los compuestos orgánicos utilizados habitualmente en las tintas de impresión en base solvente. Es por ello, que el ajuste de estas suspensiones requiere de una reducción de la tensión superficial más acusada, utilizándose una mayor proporción de aditivos tensoactivos y polímeros. Como consecuencia, en estos sistemas habitualmente se generan burbujas y espumas que pueden afectar a la correcta circulación de la tinta en el interior del cabezal y provocar problemas en la formación de gotas, por lo que resulta necesario el empleo de aditivos antiespumantes [17]. Además, en muchos casos es necesario el uso de aditivos bactericidas para evitar la formación de bacterias que puedan degradar la tinta y con ello perder las propiedades que la hacen adecuada para su aplicación en el cabezal inkjet.

Tabla 8. Tensión superficial de diferentes medios solventes [17].

Compuestos	Tensión superficial (mN.m ⁻¹)
Glicoles	26-38
Ésteres	26-32
Aceites	27-35
Parafinas	26
Agua	73

Además, en la decoración de azulejos y baldosas de cerámica se utilizan también los sistemas híbridos que contienen agua (normalmente de 5% a 60% de la cantidad total del vehículo) junto con componentes solubles en agua o fácilmente miscibles en ella (por ejemplo, alcoholes y glicoles).

2.2.3. Esmaltes digitales

En los últimos años, se está adaptando la tecnología inkjet a otras finalidades como son la obtención de relieves (esmaltes reactivos) o incluso la etapa de esmaltado [18][19][20]. En esta misma línea, se están desarrollando tintas digitales en base acuosa con tamaños de partícula superiores a 1 micra. Este desarrollo se está realizando no solo para tintas pigmentadas sino también para la deposición de esmaltes con distintos tipos de acabados: lustre, nacarado, mate, brillo, opaco, reactivo o metalizado [21][22]. La utilización de estas suspensiones requiere del desarrollo y adaptación de los cabezales utilizados habitualmente para la impresión de tintas con tamaños de partícula superiores a los habituales. Del mismo modo, es necesario adecuar el vehículo de estas suspensiones utilizando para ello diferentes solventes como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, glicoles, alcoholes, cetonas, etc con los aditivos dispersantes, ligantes, tensoactivos y humectantes que les confieran las propiedades necesarias para su aplicación mediante la tecnología inkjet [18].

3. Tarea 2.4. Estudio del proceso de impresión de gota en la decoración digital cerámica

La impresión por chorro de tinta consiste en la deposición de un material sobre un sustrato, caracterizado por la ausencia de contacto entre el soporte y la parte de la tecnología encargada de la impresión [23][24].

La digitalización y la ausencia de contacto entre el aplicador y la superficie a decorar, han convertido la impresión por chorro de tinta en una técnica de decoración especialmente idónea para su aplicación en baldosas cerámicas [25]. La aplicación de esta tecnología en el sector cerámico comenzó a investigarse en España en 1998. En el año 2000 KERAJET desarrolló la primera máquina de impresión inkjet para la industria cerámica. Mientras que en 2007 XAAR lanzó al mercado el cabezal XAAR 1001. Desde entonces el número de impresoras en funcionamiento a nivel mundial ha aumentado rápidamente [26]. La rápida difusión de esta tecnología ha sido posible gracias a un doble esfuerzo: por un lado para hallar un conjunto de soluciones tecnológicas que permiten superar los problemas que surgen en la producción cerámica, llevado a cabo por los fabricantes de las impresoras y por los productores de baldosas. Y por otro lado, para desarrollar tintas capaces de cumplir los requisitos impuestos por la propia tecnología del cabezal y la demanda de los usuarios finales en términos de comportamiento cerámico, estabilidad en el tiempo, seguridad y coste llevado a cabo por los fabricantes de tintas y aditivos [27].

3.1. Cabezales para la impresión por chorro de tinta

3.1.1. Aspectos generales

La figura 1 muestra esquemáticamente los componentes de un sistema de impresión por chorro de tinta en una línea de producción cerámica. En este sistema, para cada color los cabezales de impresión se ensamblan en la barra de impresión que presenta una fila continua de boquillas a lo largo del ancho de la baldosa. Las barras se montan sobre el sistema de transporte de la baldosa, y la imagen definida digitalmente se genera dirigiendo los cabezales de impresión, alimentados con tinta, con señales adecuadas que están sincronizadas con el movimiento continuado de las baldosas bajo la barra de impresión. a través de los cuales se deposita la tinta [28].

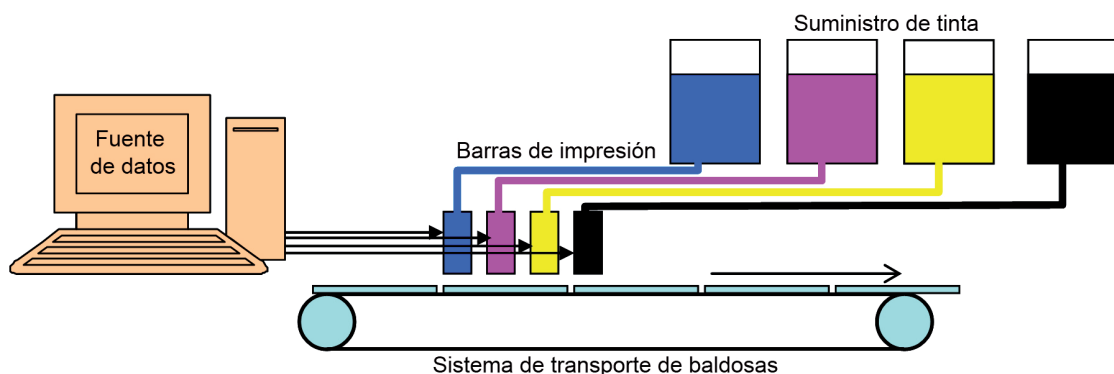


Figura 1. Esquema de una impresora de chorro de tinta de cuatricromía en línea (Hutchings 2010)[28].

Los cabezales de impresión por chorro de tinta pueden clasificarse en función de si generan las gotas por chorro continuo o bajo demanda. Los cabezales de impresión por chorro de tinta utilizados en la decoración cerámica generan las gotas bajo demanda (drop on demand (DOD)) mediante un actuador piezoeléctrico. Dicho actuador piezoeléctrico se deforma bajo la acción de un campo eléctrico, generando una sobrepresión en el fluido a depositar. Este método permite

depositar cantidades precisas de tintas pigmentadas en forma de gotas de distinto volumen (entre 6- 80 pL) utilizando boquillas entre 20 y 50 μm de diámetro [12][16].

Los cabezales tienen un sistema de calentamiento para poder usar tintas concentradas y mantener la viscosidad de disparo adecuada.

Para asegurar una elevada calidad de las imágenes impresas, es necesario controlar todos los parámetros que afectan al proceso de impresión, como la formación de la gota, su impacto sobre el soporte cerámico y finalmente su integración en el proceso de coacción [29]. En este proceso, los cabezales de impresión son una de las partes más importantes en el sistema de decoración, pues son los encargados de convertir la tinta en las gotas que posteriormente se depositan en la posición determinada para poder obtener las imágenes que se quieren reproducir.

Los cabezales de impresión por chorro de tinta también pueden clasificarse, en función del tipo de gota generado, en dos tipos: con tamaño de gota constante (cabezales binarios) o con tamaño de gota variable (escala de grises (GS)). Si los cabezales forman un tamaño de gota constante, las imágenes son de peor calidad, pero la frecuencia de disparo es mayor, lo que permite alcanzar mayores productividades. En el caso de los cabezales en que se puede modificar el tamaño de gota, el principio en que se basan es en generar gotas más pequeñas que pueden unirse para formar gotas más grandes. De este modo se consiguen imágenes más definidas (mayor naturalidad de la imagen) pero la frecuencia de disparo es menor (menor productividad) [28].

3.1.2. Características de los principales cabezales utilizados en cerámica

Los principales parámetros que definen las características de los cabezales piezoeléctricos utilizados en el sector cerámico con la tecnología (DOD) son:

- ❖ **Ancho de impresión.** Es la anchura útil de impresión del cabezal. Se expresa en mm y los valores habituales se encuentran en el rango entre 53 y 108 mm [5].
- ❖ **Número de boquillas.** Es el número total de boquillas que tiene un cabezal, y de ellas y de su disposición depende la definición del cabezal.
- ❖ **Densidad de boquillas.** Es la cantidad de boquillas por unidad de medida. Se expresa en boquillas por pulgada ($\text{npi} = \text{nozzles per inch}$). Las boquillas se ordenan por líneas con las boquillas ligeramente desplazadas entre sí, obteniendo de esta forma una mayor densidad de boquillas y una mejor definición.
- ❖ **Volumen de gota.** Es el volumen mínimo de gota que el cabezal es capaz de generar. Se expresa generalmente en picolitros ($1 \text{ pL} = 10^{-9} \text{ mL}$).
- ❖ **Nivel de escala de grises.** Es la capacidad de generación de varias gotas simultáneamente, y por consiguiente de diferentes volúmenes de gota. De modo que, los cabezales de impresión se pueden clasificar, según esta capacidad, en dos tipos: con tamaño de gota constante (cabezales binarios) o con tamaño de gota variable (escala de grises (GS)). Si los cabezales forman un tamaño de gota constante, las imágenes son de peor calidad, pero la frecuencia de disparo es mayor, lo que permite alcanzar mayores productividades. En el caso de los cabezales en que se puede modificar el tamaño de gota, el principio en que se basan es en generar gotas más pequeñas que pueden unirse para formar gotas más grandes. De este modo se consiguen imágenes más definidas (mayor naturalidad de la imagen) pero la frecuencia de disparo es menor (menor productividad) [28].

Los volúmenes primarios de gota suelen oscilar entre los 6 pL para cabezales de definición hasta los 40-80 pL para los de aplicación de efectos. Los cabezales tradicionalmente empleados, suelen presentar un total de 8 niveles de escalas de grises para los cabezales de aplicación de tintas de decoración y de 4-5 niveles para los cabezales de aplicación de efectos [5].

❖ **Frecuencia de disparo.** Es el número de gotas que pueden generarse por segundo. Se expresa en Hz. A mayor frecuencia de disparo, se puede decorar a mayores velocidades de impresión sin perder la resolución.

En las tablas 9 a 14 se muestra una recopilación de los cabezales comerciales empleados para la decoración y obtención de efectos especiales en el sector cerámico con los parámetros que definen sus características (Nebot et al. 2010).

Tabla 9. Cabezales comerciales XAAR para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	XAAR 1003 GS6	XAAR 1003 GS12	XAAR 1003 GS40	XAAR 2001 GS12C	XAAR 2001 + GS6	XAAR 2001 + GS12	XAAR 2001 + GS40
Dimensiones (mm)	125x30x60	125x30x60	125x30x60	132x50x105	132x50x105	132x50x105	132x50x105
Ancho de impresión (mm)	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5	70,5
Boquillas / Nº de filas	1000 / 2	1000 / 2	1000 / 2	2000 / 4	2000 / 4	2000 / 4	2000 / 4
Densidad boquillas (npi)	360	360	360	720	720	720	720
Volumen gota (pL)	6-42	12-84	40-160	12-84	6-42	12-84	40-160
Escala de grises	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)	5 (0,1-4 dpd)	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)	5 (0,1-4 dpd)
Frecuencia (KHz)	6	6-12	6	6-12	6	6-12	6
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	10	20	39	41	21	41	78
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	5	10	19	20,5	10,5	20,5	39

Tabla 10. Cabezales comerciales FUJIFILM para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	StarFire SG 1024/SA	StarFire SG 1024/MC	StarFire SG 1024/LC	Polaris PQ-512/85
Dimensiones (mm)	126x40x86	126x40x86	126x40x86	150x29x90
Ancho de impresión (mm)	64,96	64,96	64,96	64,89
Boquillas / Nº de filas	1024/8	1024/8	1024/8	512/2
Densidad boquillas (npi)	400	400	400	200
Volumen gota (pL)	12 a 33	26 a 65	80 a 180	80 a 150
Escala de grises	Definida por usuario	Definida por usuario	Definida por usuario	NO
Frecuencia (KHz)	50 (12 pL)/18 (33 pL)	35 (26 pL)/14 (65 pL)	20 (80 pL)/10 (180 pL)	20 (80 pL)/10 (150 pL)
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	31	53	69	No especificado
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	17	29	38	No especificado

Tabla 11. Cabezales comerciales TOSHIBA para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	TOSHIBA CF1	TOSHIBA CF1L	TOSHIBA CF1XL
Dimensiones (mm)	94x26x79	94x26x79	94x26x79
Ancho de impresión (mm)	53,7	53,7	53,7
Boquillas / N° de filas	636/2	636/2	636/2
Densidad boquillas (npi)	300	300	300
Volumen gota (pL)	6-42	64-90	36-180
Escala de grises	8 (0,1-7 dpd)	4 (0,5-7 dpd)	6 (0,1-5 dpd)
Frecuencia (KHz)	4,97	4,8	4,8
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	33	54
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	15	30

Tabla 12. Cabezales comerciales SEIKO para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	SEIKO 508 GS	SEIKO RC1536
Dimensiones (mm)	121x28,2x123,6	180x47,6x123,3
Ancho de impresión (mm)	71,54	108,3
Boquillas / N° de filas	508/2	1536/4
Densidad boquillas (npi)	180	360
Volumen gota (pL)	12-84	13-150
Escala de grises	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)
Frecuencia (KHz)	28	37
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	50
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	25

Tabla 13. Cabezales comerciales KONICA para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	KONICA KM1024SHB	KONICA KM1024MHB	KONICA KM1024LHB
Dimensiones (mm)	131x18x89	131x18x89	131x18x89
Ancho de impresión (mm)	72	72	72
Boquillas / Nº de filas	1024//2	1024//2	1024//2
Densidad boquillas (npi)	360	360	360
Volumen gota (pL)	6-42	14-98	42-294
Escala de grises	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)	8 (0,1-7 dpd)
Frecuencia (KHz)	30	12,8	7,6
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	No especificado	No especificado
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado	No especificado	No especificado

Tabla 14. Cabezales comerciales KYOCERA para decoración y efectos especiales (Nebot et al. 2010)[5].

	KYOCERA KJ4C-360
Dimensiones (mm)	200x39x54
Ancho de impresión (mm)	109
Boquillas / Nº de filas	1584/16
Densidad boquillas (npi)	360
Volumen gota (pL)	84 (55m/min) 120 (25m/min)
Escala de grises	4 (0,1-3 dpd)
Frecuencia (KHz)	12
Depósito de tinta a 25 m/min (g/m ²) aprox.	No especificado
Depósito de tinta a 45-50 m/min (g/m ²) aprox.	20

4. REFERENCIAS

- [1] MORENO BERTO, A. Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los nuevos sistemas de aplicación y técnicas decorativas. VI QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 12-15 Marzo, 2000.
- [2] DONDI, M; ZANELLI, C.; BLOSI, M.; GARDINI, D.; ZANNINI, P. Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014.
- [3] ESMALGLASS-ITACA GRUPO. Esmaltes digitales para un proceso de esmaltación y decoración totalmente digital. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 50.2, marzo-abril 2011, 23-26.
- [4] DONDI, M; BLOSI, M.; GARDINI, D.; ZANELLI, C. Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview. XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13 - 14 febrero, 2012
- [5] NEBOT, I.; DAL CORSO, P. Introducción a la decoración cerámica digital. 1ª de. Castellón: Servicio de Publicaciones Diputación de Castellón, 2017.
- [6] GAZULLA, M.F.; GÓMEZ, C.M.; ORDUÑA, M.; RODRIGO, M. Caracterización química de tintas cerámicas mediante el uso de técnicas espectroscópicas. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014.
- [7] ROESSNER, M.; ESCÁMEZ, R. Stabilisation of pigments in digital inkjet printing inks by wetting and dispersing additives based on new polymerisation technologies. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014
- [8] SANZ, V. Tecnología de impresión por chorro de tinta para la decoración de baldosas cerámicas. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014.
- [9] GARDINI, D.; MATTEUCCI, F.; BLOSI, M.; COSTA, A.L.; DONDI, M.; GALASSI, C.; RAIMONDO, M.R.; BALDI, G.; CINOTTI, E. Chemico-physical properties of nano-sized ceramic inks for ink-jet printing. IX QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico Castellón 12-15 febrero 2006.
- [10] CAIGER, N.; BALE, M.; BONO, R. Investigating the relationship between nozzle size and particle size in inkjet ceramic tile printing. XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016.
- [11] ZANELLI, C.; GÜNGOR, G.; KARA, A.; BLOSI, M.; DONDI, M; GARDINI, D. Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014.
- [12] GÜNGOR, G.; KARA, A.; GARDINI, D.; BIOSI, M.; DONDI, M.; ZANELLI, C. Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles. Dyes and Pigments 127, 2016, 148-154.
- [13] BELDA, A.; BAUTISTA, Y.; COLL, N.; SANZ, V. Estabilidad en tintas de impresión por chorro de tinta. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014.
- [14] GRUPO TORRECID. Nuevas tintas digitales para la obtención de innovadores efectos cerámicos con los que generar nuevas posibilidades y tendencias de futuro. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 51.2, marzo-abril 2012, 5-8.

- [15] PAN, Z.; WANG, Y.; HUANG, H.; LING, Z.; DAI, Y.; KE, S. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceram. Int.* 41, 2015, 12515-12528.
- [16] GÜNGÖR, G.; KARA, A.; GARDINI, D.; BIOSI, M.; DONDI, M.; ZANELLI, C. Pigmented aqueous systems for digital decoration. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014
- [17] KIRCHER, N.; ESCÁMEZ, R. New trends in digital inkjet inks and digital inkjet glazes for the ceramic field. Formulations of aqueous digital inkjet inks and glazes. XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016.
- [18] GRUPO TORRECID. Innovadoras soluciones digitales para generar las nuevas tendencias de futuro en el sector cerámico. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 52.2, marzo-abril 2013, 5-9.
- [19] FERRO SPAIN, S.A. Desarrollo de efectos cerámicos como acabados superficiales mediante tecnología de inyección digital. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 51.2, marzo-abril 2012, 47-50.
- [20] JARAMILLO, L.J.; LOT, A.V.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O. Effect of enamel particle size reduction during interaction with digital inks. XV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 12-13 febrero, 2018.
- [21] USO, J.; GIMENO, J.; PORCAR, R.; MANRIQUE, J. Tintas en base acuosa para la aplicación ink-jet. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 52.2, marzo-abril 2014, 15-18.
- [22] COLORONDA, S.L. Efectos metálicos "nobles" obtenidos mediante el desarrollo de tintas acuosas inkjet a través del empleo de materias primas cerámicas tradicionales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* Vol. 53.2, marzo-abril 2014, 19-22.
- [23] LÁZARO, V.; MATEU, A.; REIG, Y.; BREVA, A. Más allá de la decoración cromática mediante tecnología inkjet. XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13 - 14 febrero, 2012.
- [24] MONTORSI, M.; MUGONI, C.; PASSALACQUA, A.; ANNOVI, A.; MARANI, F.; FOSSA, L.; CAPITANI, R.; MANFREDINI, T. Improvement of color quality and reduction of defects in the inkjet-printing technology for ceramic tiles production: A Design of Experiments study. *Ceram. Int.* 42, 2016, 1459-1469.
- [25] WATANABE, O.; HIBINO, T.; SAKAKIBARA, M. Development of an ink-jet printing system for ceramic tile. XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13-14 febrero, 2012.
- [26] PAN, Z.; WANG, Y.; HUANG, H.; LING, Z.; DAI, Y.; KE, S. Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing. *Ceram. Int.* 41, 2015, 12515-12528.
- [27] ZANNINI, P.; FERRARI, G.; GANZERLI, L.; GARDINI, D.; DONDI, M. Actual resolution in ink-jet printing of ceramic tiles: preliminary assessment of imprint size under different operating conditions. XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016.
- [28] HUTCHINGS, I. Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities. XI QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 15-16 febrero, 2010.
- [29] SANZ, V.; BAUTISTA, Y.; BELDA, A.; COLL, N.; PATO, B.; GONZALEZ, J. Influencia de las condiciones de impresión sobre la calidad de la imagen. XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

5. Anexo

5.1. Búsqueda bibliográfica sobre los procesos de impresión y tipología de las tintas inkjet

5.1.1. Artículos técnicos

Título: Adecuación de las propiedades de tintas y esmaltes a los nuevos sistemas de aplicación y técnicas decorativas

Autores: MORENO BERTO, A.

Fuente: VI QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 12-15 Marzo, 2000

RESUMEN: Los sistemas de aplicación de esmaltes y las técnicas de decoración utilizados en la fabricación de baldosas cerámicas han sufrido una importante evolución durante los últimos años, como consecuencia de un conjunto de factores de diferente naturaleza. Por un lado, la necesidad de lanzar al mercado productos con nuevos acabados estéticos que permitan incrementar la gama existente y la competitividad de las empresas, ha favorecido la irrupción de nuevos sistemas de decoración con los que poder obtener efectos hasta hace poco tiempo difíciles o imposibles de conseguir. Por otro lado, los condicionantes medioambientales también han incidido en el desarrollo de nuevos sistemas de aplicación, o en la mejora de los ya existentes, a fin de hacerlos más limpios o de reducir los residuos que generan (aguas, fangos, polvo, etc). Cabe destacar, por último, los factores económicos, que impulsan continuamente la obtención de productos variados y de alta calidad al menor coste posible, para lo cual es necesario mejorar, dentro del conjunto del sistema de fabricación, los esmaltes y las técnicas de aplicación de los mismos, así como los materiales y equipos utilizados para la decoración de las baldosas.

Título: Ink technology for digital decoration of ceramic tiles: an overview

Autores: DONDI, M; ZANELLI, C.; BLOSI, M.; GARDINI, D.; ZANNINI, P.

Fuente: XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN: The rapid and widespread diffusion of digital printers is turning inkjet printing into the leading technology in ceramic tile decoration. The purpose of this overview is to outline the evolution of ink technology in the last decade and to highlight its role in the development of successful digital printing of ceramic tiles. Indeed, the quality and reliability of inkjet printing on ceramic surfaces largely depend on ink performance. For this reason, the technological requirements of inks extend well beyond the prescriptions of DOD printhead manufacturers, encompassing the storage, interaction with substrate and firing stages. Ink behaviour is theoretically governed by its density, rheological and surface properties in a wide and dynamic range of stress regimes: from the very high stress rates during jetting, drop flight and impact on the tile; moderate-low stress during drop spreading and penetration into the porous substrate; to minimal stress during footprint drying or ink storage. However, the peculiar conditions occurring in ceramic tile application have gradually led to specific fields for ink properties and performances, where particle size distribution, sedimentation rate, agglomeration phenomena and colour strength are particularly highlighted. This situation has generated original pathways in the criteria of ink formulation and pigment processing, entailing different technological solutions concerning colorants, solvent/carriers and additives, which will be briefly reviewed. Relevant parameters (e.g., viscosity, surface tension, Zeta potential, solids load, fluid mechanics dimensionless numbers: Reynolds, Weber, Ohnesorge) acting on stability over time, jettability, footprint formation and

colouring performance will be outlined and discussed to focus on the peculiarities of ceramic ink technology and the challenges for the near future.

Título: Esmaltes digitales para un proceso de esmaltación y decoración totalmente digital

Autores: ESMALGLASS-ITACA GRUPO

Fuente: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 50.2, marzo-abril 2011, 23-26

RESUMEN: Esmalglass-Itaca Grupo ha sido galardonada por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio con un Alfa de Oro en su edición de 2011 por el siguiente trabajo de investigación: el desarrollo de una novedosa familia de esmaltes aplicados a través de sistemas digitales que permiten completar la innovación de proceso de fabricación industrial de baldosas cerámicas esmaltadas y decoradas digitalmente.

Título: Ceramic pigments for digital decoration inks: an overview

Autores: DONDI, M.; BLOSI, M.; GARDINI, D.; ZANELLI, C.

Fuente: XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13 - 14 febrero, 2012

RESUMEN: The field of ceramic colorants is one of the most conservative in tile making. Reduction of cost and impact on health and the environment have been the driving force for innovation in pigment manufacturing, where the main technological goals were fast synthesis routes and minimizing hazardous components and additives. The advent of digital decoration is overviewed with its paradigm shift from colorant to ink. The requirements for ink-jet printing are reviewed: rheological properties, surface tension, zeta potential, sedimentation, drop size and shape, kinetics of penetration, particle size, control of electrical and magnetic properties, stability in organic media, improved colorant strength. As conventional pigments and dyes proved to be unsuitable for digital decoration, colorant manufacturers were forced to upgrade processing (micronizing step for pigments) and to become involved in ink design (improving colorant strength for dyes). By this way, different classes of colorants for digital ink have been developed: organo-metallic complexes, micronized pigments, colloidal metals, nanopigments and reactive sol precursors for in-situ synthesis. The main challenges for ink manufacturers are still the stability over time (sometimes limited to a few weeks) and the gamut (much narrower than that of conventional ceramic colorants). As a matter of fact, typical quadrichromy or hexachromy is still a hard task to be achieved with ceramic colorants and tile makers are often choosing unconventional colour sets based on brown shades. This circumstance is revitalizing the industrial interest towards alternative routes for pigment synthesis (chimie douce or bottom-up approach) and technological solutions to improve the colour performance (pigment coating, core-shell structures, use of primers and buffers). Physico-chemical properties of inks, which affect the stability over time, are turning critical with increasing diffusion of digital decoration. From this standpoint, technologies able to control colloidal suspensions and to design hybrid organic-inorganic composites are rapidly gaining interest and application potential.

Título: Caracterización química de tintas cerámicas mediante el uso de técnicas espectroscópicas

Autores: GAZULLA, M.F.; GÓMEZ, C.M.; ORDUÑA, M.; RODRIGO, M.

Fuente: XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN:

Título: Stabilisation of pigments in digital inkjet printing inks by wetting and dispersing additives based on new polymerisation technologies

Autores: ROESSNER, M.; ESCÁMEZ, R.

Fuente: XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN: Digital inkjet printing techniques are strongly introduced in the market of ceramic tile decoration and are continuously under development. Changes in piezoelectric printheads and the surface properties of the pigments used are only a few examples pushing to this continuous development. This is why Byk-Chemie is working together with inkjet inks manufacturers in order to achieve the highest quality standards in their products.

Wetting, dispersing, grinding and stabilisation processes play an important role in the manufacture of inkjet inks. Byk-Chemie has developed wetting and dispersing additives based on new polymerisation technologies with the aim of adapting to the new technical challenges in this market.

The surface properties of the pigment are the key to the selection of the suitable wetting and dispersing additive. Nevertheless the wetting and dispersing additive must be compatible with the dispersion vehicle used, so its polarity will be another important factor to take into account.

Steric hindrance is the main pigment stabilisation mechanism due to the intrinsic characteristics of inkjet inks. Only agglomerate-free dispersions will give excellent colour strength and avoid undesired effects in the printheads. The demanding quality standards and the new decoration requirements can only be reached using wetting and dispersing additives specifically designed for inkjet inks. High molecular weight wetting and dispersing additives or additives based on new Controlled Radical Polymerisation Technologies are examples of the newest developments in this market.

In this complex printing technique, special attention must be paid to the ink behaviour under the flow conditions at the printhead. The drop formation process, satellites formation and sensitivity to moisture, which is present during the printing process, determine the ink formulation. The viscosity of the ink, related to the pigment stabilisation process, and the surface tension play also a key role in this part.

Título: Tecnología de impresión por chorro de tinta para la decoración de baldosas cerámicas

Autores: SANZ, V

Fuente: XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN: La tecnología de decoración por chorro de tinta ha revolucionado el sector cerámico. Las impresoras de chorro de tinta se han implementado en todo el mundo de forma masiva para decorar las baldosas y, actualmente, se está extendiendo su uso a la obtención de efectos superficiales (brillo, mate, camaleonte,...) y a la aplicación de esmaltes. Sin embargo, la obtención de resultados óptimos exige el conocimiento de diferentes aspectos de la tecnología.

En el presente trabajo se describen los fundamentos de las tecnologías concurrentes en la decoración por chorro de tinta. Por una parte, los sistemas de impresión y las propias imágenes requieren de una gestión específica para obtener el resultado buscado. Por otra parte, se ha mostrado el funcionamiento de los cabezales y los aspectos relevantes en la dinámica de formación de gota y de punto, en los que las propiedades de las tintas son determinantes. Finalmente, se describen los componentes básicos de las impresoras.

Título: Chemico-physical properties of nano-sized ceramic inks for ink-jet printing

Autores: GARDINI, D.; MATTEUCCI, F.; BLOSI, M.; COSTA, A.L.; DONDI, M.; GALASSI, C.; RAIMONDO, M.R.; BALDI, G.; CINOTTI, E.

Fuente: IX QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico Castellón 12-15 febrero 2006

RESUMEN: This work is aimed at developing suitable nano-sized ceramic inks (nano-inks) for the ink-jet printing four-colour process. Nano-inks of different pigment composition were prepared with various solid loadings, and their chemico-physical properties, relevant for the ink-jet application, were measured. Moreover, penetration kinetics of the inks through different unfired ceramic tile bodies was experimentally appraised. Results show that pigment particle sizes are in the 10-90 nm range, and that all the nano-inks are stable for long time (i.e. more than one year) due to both their high values of ζ -potential and the steric effect of the dispersing medium. This high stability avoids problems of nozzle clogging which might arise from particle sedimentation. Most of nano-inks have a Newtonian behaviour with relatively low viscosities (< 50 mpa s) even if, according to pigment composition, more concentrated nano-inks may have an excessive viscosity for ink-jet applications. Surface tension requirements for ink-jet printing (i.e. 35-45 mN/m) are fulfilled by the tested nano-inks, although the values vary significantly with pigment loading. The electrical conductivity is, generally, in the 1-100 μ s/cm range and is influenced by pigment composition (e.g. inks containing metallic particles exceed 1 s/cm). The penetration kinetics is mostly affected by pigment loading and composition, while it does not significantly depend on microstructure and composition of the two ceramic substrates considered. In conclusion, most of nano-inks investigated show satisfactory chemico-physical properties for ink-jet applications, as proved by preliminary tests. Those which are out of typical ranges can be enhanced by modifying the composition and/or the operating parameters.

Título: Investigating the relationship between nozzle size and particle size in inkjet ceramic tile printing

Autores: CAIGER, N.; BALE, M.; BONO, R.

Fuente: XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016

RESUMEN: Inkjet printing now represents a dominant share of the ceramic tile decoration market. Ink technology has evolved alongside the conversion of this market from large drop binary to small drop greyscale inkjet printing. Ink performance in a given printhead governs the print quality and reliability and inks were developed to accommodate constraints specific to inkjet printers. This meant replacing large particle size pastes with low viscosity suspensions of sub-micron particles. The drivers for the use of such small particles were multiple, as using small particles provided increased stability (greater shelf life) of the suspensions and reduced the risk of nozzle blockages.

Most inkjet ceramic inks are pigmented inks, obtained by milling pigments from around 3-10 μ m down to less than 1 μ m. In general, the smaller the particle size of the pigment the narrower the colour gamut achieved. The cost of the ground pigment will depend on the time taken to mill to the

required size. Thus, the use of inks with larger particle size could lead to economic as well as colour benefits, which would be highly desirable in this market.

While recent improvements in ink formulation have allowed the production of larger particle inks to become a reality, the relationships between maximum particle size, nozzle size and print quality have not been fully investigated. The ratio between nozzle size and maximum particle size is often used to inform printhead and ink development. A conservative figure of 20:1 has commonly been used, without a definite understanding of the relationship between nozzle and particle size, and most importantly, its impact on print quality and reliability.

In this study, four inks for which particle size was adjusted by changing the mill processing time, were jetted using printheads with different nozzle sizes. Every ink presented similar bulk physical properties and low particle aspect ratios; particle size and particle size distribution were the only parameters to be varied. Nozzle to particle size ratios in the range 10:1 to 45:1 were tested in this work.

Drop placement, drop volume, voltage sensitivity and print quality were recorded for various printhead-ink combinations tested.

The lowest nozzle to particle size ratio achieved thus far was 10:1, obtained using an ink with a D90 of 1.74 μ m. This represents the minimum achievable ratio with the current set of printheads and stable inks available and is much lower than the commonly used 20:1 ratio. Stable inks with larger particles are therefore required to test lower nozzle to particle size ratios, while the impact of particle aspect ratio requires further investigation.

Título: Ink-jet printability of aqueous ceramic inks for digital decoration of ceramic tiles

Autores: GÜNGÖR, G.; KARA, A.; GARDINI, D.; BIOSI, M.; DONDI, M.; ZANELLI, C.

Fuente: Dyes and Pigments 127, 2016, 148-154.

RESUMEN: Digital decoration of ceramic tiles has turned to be a prevalent and dynamic technology in the last decade. Current printers use drop-on-demand (DOD) ink-jet print heads (IJP) fed with solvent-based inks containing ceramic pigments as coloring agents. However, due to environmental constraints, waterbased systems are envisaged as a green alternative for ceramic tiles decoration. Nevertheless, aqueous suspensions are difficult to be managed because physical properties of water are far away from the DODIJP operating window. Thus, the control on the stability, homogeneity and rheology of such water-based systems is an important factor to achieve better product performances. This study was aimed at exploring both the rheological behavior and stability of three inks based on micronized pigments dispersed in water and water-MEG solutions: (V,Zr)SiO₄ (turquoise zircon, TZ), (Cr,Sb)TiO₂ (orange rutile, OR) and (Co,Mn)(Fe,Cr)2O₄ (black spinel, BS). The pigments were ground to submicronic size in water using a circulation type agitator mill and by changing the main parameters affecting the particle-size distribution (rotation speed, type and amount of dispersants). The stability of aqueous pigment suspensions was studied by measuring the zeta potential as function of pH and by sedimentation tests. The zeta potential was sufficiently strong (lower than \cdot 30 mV) to render the inks stable in the 7e10 pH range. Rheological measurements of the suspensions showed a Newtonian flow behavior for zircon and rutile inks and slightly pseudoplastic for the spinel one. An attempt was also made to evaluate the inks printability with the help of dimensionless numbers based on the relevant physical and rheological properties affecting the jetting, i.e. viscosity, surface tension and density. It was observed that the ground aqueous systems fall in the printable fluid region obtained with semi-empirical models.

Título: Estabilidad en tintas de impresión por chorro de tinta**Autores:** BELDA, A.; BAUTISTA, Y.; COLL, N.; SANZ, V.**Fuente:** XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014**RESUMEN:** Cuando una partícula sólida se introduce en el seno de un líquido, está sometida a un conjunto de fuerzas que actúan a favor o en contra de su sedimentación. Así, a favor de su sedimentación actúa su peso, mientras que en contra actúan las fuerzas de flotación (empuje de Arquímedes) y de rozamiento.

La suspensión también debe estabilizarse desde un punto de vista coloidal, es decir, deben generarse las fuerzas de repulsión adecuadas para mantener las partículas individualizadas. Estas fuerzas de repulsión pueden ser de naturaleza electrostática y/o estérica. El control sobre estas fuerzas se realiza mediante moléculas que se adsorben sobre la superficie de las partículas y/o regulan las cargas eléctricas en sus proximidades. Como en el caso anterior, la agregación de partículas provoca un aumento del tamaño hidrodinámico, lo que provoca normalmente un aumento de su velocidad de sedimentación.

La reciente introducción de la tecnología inkjet en el sector cerámico ha llevado a las empresas a adaptarse a las nuevas necesidades. Las tintas empleadas han ido evolucionando paralelamente a la tecnología; sin embargo, todavía persisten ciertos problemas, como es su inestabilidad con el tiempo, debido a fenómenos de aglomeración y sedimentación.

En este trabajo se ha buscado establecer una metodología que permita no solo el control de calidad de las tintas, sino identificar las causas de esta inestabilidad cuando es observada.

Título: Nuevas tintas digitales para la obtención de innovadores efectos cerámicos con los que generar nuevas posibilidades y tendencias de futuro**Autores:** GRUPO TORRECID**Fuente:** Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 51.2, marzo-abril 2012, 5-8.**RESUMEN:** En la presente nota técnica se recoge los aspectos más significativos del trabajo "Nuevas tintas digitales para la obtención de innovadores efectos cerámicos con los que generar nuevas posibilidades y tendencias de futuro" por el que el Grupo Torrecid obtuvo el Premio Alfa de Oro 2012 otorgado por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Para conseguir los objetivos planteados ha sido necesario trabajar en diferentes campos de actuación para cada tinta en concreto, abarcando, entre otros, aspectos como el desarrollo de fritas especiales, la selección de los disolventes más adecuados o la optimización de las composiciones para conseguir que las tintas tuvieran un comportamiento adecuado en el proceso de impresión y cumplieran todos los requisitos de estabilidad y calidad que el sector cerámico demanda.

Título: Recent development on preparation of ceramic inks in ink-jet printing**Autores:** PAN, Z.; WANG, Y.; HUANG, H.; LING, Z.; DAI, Y.; KE, S.**Fuente:** Ceram. Int. 41, 2015, 12515-12528.**RESUMEN:** The ink-jet printing has been widely applied in the decoration of ceramic tiles in last ten years since its excited characteristics provide the possibility to produce the customized ceramic tiles with higher image definition at a lower cost in a shorter duration. The number of ink-jet printers in operation worldwide increased rapidly in recent years. Besides the printer, one of the critical

factors for an effective printing is inks. This paper focuses on the ceramic ink and reviews recent development on the preparation of ceramic inks by various methods, such as sol-gel, reverse microemulsion, polyol, hydrothermal and mechanical grinding. Some aspects for future development are proposed based on the application of ceramic inks in industries.

Título: Pigmented aqueous systems for digital decoration

Autores: GÜNGÖR, G.; KARA, A.; GARDINI, D.; BIOSI, M.; DONDI, M.; ZANELLI, C.

Fuente: XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN: Ceramic pigments are important materials for digital decoration of ceramic tiles and are preferred as colouring agents in solvent-based inks. On the other hand, due to environmental problems associated with these inks, water-based systems are envisaged as a green alternative for ceramic tile decoration. Controlling the rheology of water-based systems is an important factor to achieve a better product performance; however, there is little knowledge about the effect of grinding and pigment type on the stability of sub-micrometric aqueous pigmented suspensions. Therefore, this study was aimed at defining the rheological behaviour and stability of three different pigments in water: i.e., zircon ($ZrSiO_4:V$), rutile ($(Cr,Sb)TiO_2$) and spinel ($(Co,Mn)(Fe,Cr)_2O_4$). The pigments were ground to submicron level in water using circulation type agitator mill (Netzsch Labstar LS1) by varying parameters (rotation speed, type and amount of dispersants and bead size). An attempt was made to understand the jettability behaviour with the help of physical and rheological properties, i.e. viscosity change at different shear rates, surface tension and density and the rheological properties were measured with a rotational rheometer. Stability of aqueous suspensions of the pigments was studied by dynamic light scattering method for the determination of zeta potential and isoelectric point (zeta potential as a function of pH) and sedimentation tests. Polycarboxylic acid-sodium salt and ammonium polymethacrylate were chosen as two different dispersants for the determination of effective stabilization mechanism. The interval of pH where zeta potential is out of the typical stability range (-30; 30 mV) and, correspondingly, the most stable conditions, according to the pH values, were determined. All three types of ground pigments showed high stability due to having zeta potential below -30 mV and the starting pH values were measured as 7.7, 7.2 and 10. When acid was added to the system, zeta potential value reached close to zero. When surface tension and density values were considered in terms of jettability, it was observed that the ground aqueous systems were in the optimum jettability range.

Título: New trends in digital inkjet inks and digital inkjet glazes for the ceramic field. Formulations of aqueous digital inkjet inks and glazes

Autores: KIRCHER, N.; ESCÁMEZ, R.

Fuente: XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016.

RESUMEN: Digital inkjet printing has been implemented within the last years in the ceramic field covering nowadays the majority of designs currently available in the market of ceramic tile decoration.

With the help of the latest high resolution digital scanners, modern printheads and image processing software of digital inkjet printers, it is possible nowadays to print any conceivable design in high definition.

Digital inkjet printing inks have been upgraded within the last years towards using more environmentally friendly and sustainable solvents. It is the time now to develop new aqueous inks and aqueous glazes and the most impressive designs by applying special effects with the help of digital inkjet printing, leading to an infinite world of designs.

Water-based systems are generally more difficult to formulate than solvent-based systems. Water has a surface tension value of 73 mN.m⁻¹, much higher than the solvents used in solvent-based digital inkjet printing inks. Consequently the adjustment of aqueous digital inkjet printing inks and glazes requires a bigger surface tension reduction than solvent-based digital inkjet printing inks. This leads to the use of surface tension reducing agents, which implies a higher probability of printing defects and the need to use other additives to avoid them. Furthermore, the specific requirements of digital inkjet printheads and the severe application conditions in regards to temperature and humidity make the formulation of these inks and glazes much more difficult. Therefore, Byk-Chemie GmbH, works together with digital printing inks and glazes manufacturers in order to achieve the highest quality standards in their products.

This lecture presents developments in the different types of additives used in formulations of aqueous digital inkjet printing inks and aqueous digital glazes:

- Wetting and dispersing additives.
- Static and dynamic surface tension reducing agents.
- Defoamer additives.

Título: Innovadoras soluciones digitales para generar las nuevas tendencias de futuro en el sector cerámico

Autores: GRUPO TORRECID

Fuente: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 52.2, marzo-abril 2013, 5-9.

RESUMEN: En la presente nota técnica se recoge los aspectos más significativos del trabajo “Innovadoras soluciones digitales para generar las nuevas tendencias de futuro en el sector cerámico” por el que el Grupo Torrecid obtuvo el Premio Alfa de Oro 2013 otorgado por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. Para conseguir los objetivos planteados ha sido necesario trabajar en diferentes campos de actuación para cada esmalte y tinta en concreto, abarcando, entre otros, aspectos como el desarrollo de fritas especiales, la selección de los disolventes más adecuados o la optimización de las composiciones para conseguir que las tintas tuvieran un comportamiento adecuado en el proceso de impresión y cumplieran todos los requisitos de estabilidad y calidad que el sector cerámico demanda.

Título: Desarrollo de efectos cerámicos como acabados superficiales mediante tecnología de inyección digital

Autores: FERRO SPAIN, S.A.

Fuente: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 51.2, marzo-abril 2012, 47-50.

RESUMEN: Ferro Spain, S.A. ha abordado la viabilidad práctica de la decoración de superficies cerámicas mediante la aplicación de capas de muy reducido espesor mediante el uso de la tecnología de inyección digital por chorro de tinta y, específicamente en lo relativo a efectos y acabados superficiales distintos de la coloración. Se han estudiado los diversos mecanismos que permiten obtener dichos efectos y la influencia de las principales variables. También ha evaluado los resultados obtenidos atendiendo a las normativas vigentes como es el caso del efecto antideslizante.

Título: Effect of enamel particle size reduction during interaction with digital inks**Autores:** JARAMILLO, L.J.; LOT, A.V.; MELCHIADES, F.G.; BOSCHI, A.O.**Fuente:** XV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 12-13 febrero, 2018.

RESUMEN: Ceramic enamel confers unique properties to tile, both technical and aesthetic changes in any stage of the tile manufacturing process may affect the following stages. Considering the importance of the role that enamel plays, the objective of this report is to evaluate the effect of reducing the size of frit particles in transparent enamel during interaction with industrial digital inks. The results indicate that by changing particle size distribution, particle binding is modified, consequently changing the permeability of the enamel layer, affecting penetration of the ink.

Título: Tintas en base acuosa para la aplicación ink-jet**Autores:** USO, J.; GIMENO, J.; PORCAR, R.; MANRIQUE, J.**Fuente:** Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 52.2, marzo-abril 2014, 15-18.

RESUMEN: En el transcurso de los últimos años, la evolución de la tecnología ink-jet adaptada a la producción cerámica ha experimentado cambios de forma constante y considerable, por lo que las exigencias técnicas de las tintas ink-jet empleadas son cada vez mayores. Por este motivo los laboratorios de I+D de FERRO han trabajado para desarrollar un nuevo conjunto de tintas que garantice mejoras y avances con respecto a las actuales. Fruto de este trabajo es un nuevo set de tintas en base agua que aporta soluciones adaptadas a las exigencias de los fabricantes cerámicos y da respuesta a las diversas necesidades de la tecnología ink-jet en la producción cerámica.

En la misión de continuar siendo pionera en la aplicación de la tecnología ink-jet en el sector cerámico, Ferro sigue aportando mejoras constantes que ahora se concretan en la consecución de un paso definitivo en la APLICACIÓN INKJET INTEGRAL. Por primera vez se consigue obtener una pieza cerámica esmaltada 100 % en tecnología digital con productos ink-jet en solvente acuoso.

Con la presentación de la TECNOLOGIA INKJET EN BASE ACUOSA, Ferro resuelve definitivamente las dificultades para llegar a este preciado pero difícil objetivo que va a aportar enormes ventajas a todo el sector.

Para ello se han desarrollado nuevos sets de tintas acuosas dirigidos a todo el espectro de necesidades del sector cerámico.

Título: Efectos metálicos “nobles” obtenidos mediante el desarrollo de tintas acuosas inkjet a través del empleo de materias primas cerámicas tradicionales**Autores:** COLORONDA, S.L.**Fuente:** Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 53.2, marzo-abril 2014, 19-22.

RESUMEN: Coloronda, S.L. ha abordado la viabilidad técnica del desarrollo de tintas de inyección digital de naturaleza acuosa (con un tamaño de partícula inferior a 5 µm), con el objetivo de obtener efectos metálicos nobles a partir de materias primas tradicionalmente utilizadas por el sector cerámico. Para ello, se ha estudiado la influencia de las principales variables y condiciones de trabajo (tratamiento térmico, temperatura, distribución granulométrica, tamaño partícula, composición química, etc.) sobre los mecanismos de nucleación y cristalización de las materias

primas utilizadas, siendo éstos los responsables de los fenómenos ópticos producidos sobre baldosas cerámicas obtenidas por monococción.

Título: Más allá de la decoración cromática mediante tecnología inkjet

Autores: LÁZARO, V.; MATEU, A.; REIG, Y.; BREVA, A.

Fuente: XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13 - 14 febrero, 2012

RESUMEN: La tecnología de chorro de tinta, también conocida como inkjet, está llamada a ocupar un lugar de privilegio en la evolución tecnológica del sector cerámico. Lo más difícil en este momento es conocer la envergadura final del salto tecnológico, motivado principalmente por las potenciales aplicaciones que puede tener más allá de la decoración cromática. Son ya palpables los primeros indicios de esas posibilidades a las que se apunta a partir de las últimas innovaciones relacionadas y presentadas recientemente en el sector. Concretamente en el campo de la aplicación de engobes, esmaltes y otros acabados decorativos que van más allá del cromático.

El Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), a través del Observatorio Tecnológico, ha desarrollado un profundo estudio de aplicaciones realizadas mediante tecnologías de chorro de tinta de forma genérica, en el ámbito mundial, y que son potencialmente transferibles al sector cerámico.

La implantación definitiva de esta tecnología como sistema decorativo por excelencia ha coincidido con un momento muy crítico en el que se está viviendo la crisis internacional más profunda conocida hasta ahora, especialmente intensa en el marco geográfico nacional, y más si cabe en el sector de la construcción, cliente exclusivo de los pavimentos y revestimientos cerámicos.

Ante este escenario, el único camino para mejorar las ventas pasa por la internacionalización de las empresas del sector, lo cual requiere hacer frente a la fuerte competencia internacional y a los materiales sustitutivos para poder ganar cota de mercado. Es aquí donde la tecnología de chorro de tinta puede incrementar su prestigio y engordar su leyenda, convirtiéndose en una herramienta de trabajo que vaya mucho más allá de la decoración cromática actual.

Título: Improvement of color quality and reduction of defects in the inkjet-printing technology for ceramic tiles production: A Design of Experiments study.

Autores: MONTORSI, M.; MUGONI, C.; PASSALACQUA, A.; ANNOVI, A.; MARANI, F.; FOSSA, L.; CAPITANI, R.; MANFREDINI, T.

Fuente: Ceram. Int. 42, 2016, 1459-1469.

RESUMEN: The aim of the present work was to study the effect of different process parameters on the color and defects of tiles produced by ink-jet printing technology. The Design of Experiment approach was used to guarantee a rational planning of the experiments and to ensure objective conclusions through the statistical analysis of the data. Particularly, correlations between the process parameters and the quality of decorated tiles in terms of color and presence of surface defects were extensively investigated. Microstructural analysis was used to explain the results derived by the statistical analysis of the data obtained by the rational plan of the experiments allowing further insight in the structural features and mechanisms correlated to the macroscopic properties of the tiles. The study supplied an efficient way to control the final quality of the decorated tiles satisfying the quality standards required by the market demand.

Título: Development of an ink-jet printing system for ceramic tile**Autores:** WATANABE, O.; HIBINO, T.; SAKAKIBARA, M.**Fuente:** XII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 13-14 febrero, 2012.

RESUMEN: The ink-jet printing system has many advantages compared with conventional printing systems. For example, works with concavo-convex surface can be printed because ink-jet printing is a non-contact printing system. An ink-jet printing system can also print to works from digital data directly, so blocks for printing and the time for changing the blocks are not required. The works can be manufactured at the time we need them. Furthermore, all we have to do is to prepare only the reference four colours of ink, so it is not necessary to prepare the trial ink colour. For these reasons, it is expected that the ink-jet printing system will continue developing for ceramic tile industry.

Nowadays several kinds of systems have been developed and put to practical use.

Our company has also developed its own system. In this system, the piezoelectric drop-on-demand method is adopted. The aqueous suspension system of four colours of inks, black, magenta; blue and yellow, is used, so it has a big advantage compared to organic solvent ink systems. The resolution of this system is 360dpi, the maximum printable width is 460mm and the printing capacity is 24m per minute by arranging printing head unit including four colours in 13 rows.

Several kinds of products have been commercialized for the Japanese market by using this ink-jet printing system.

Título: Actual resolution in ink-jet printing of ceramic tiles: preliminary assessment of imprint size under different operating conditions**Autores:** ZANNINI, P.; FERRARI, G., GANZERLI, L., GARDINI, D.; DONDI, M.**Fuente:** XIV Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 8-9 febrero, 2016

RESUMEN: The behaviour of ceramic inks during jetting by drop-on-demand piezoelectric devices is well-known, being investigated in detail by dropwatch observation in the setup of every ink-jet printer. In contrast, the behaviour after the ink drop has touched the substrate is to a large extent unknown. In particular, no data are available about the effect on the printing resolution of drop impact, spreading and penetration into the porous substrates. Such phenomena are affected not only by the ink density, viscosity and surface tension and by the settings of the print heads, but also by the speed of the tiles on the conveyor belt and by wettability, roughness, porosity, and permeability of the substrates. In order to fill this gap, this work will examine the post-jetting behaviour of ceramic inks through observation of drop imprints on the raw surfaces after impact, spreading and penetration, as well as after drying and firing on the finished products. The ink-jet printing was carried out with an industrial printer (equipped with a 400 dpi print head working in grayscale mode) under different conditions: drop volume (30, 50 or 80 pL) and theoretical surface coverage (5% or 10%). Two sets of industrial ceramic inks were used (oil-based and water-based) as well as two different industrial substrates (raw glaze and unglazed tiles). Imprints were characterized by estimating size and shape by image analysis of micrographs taken under an optical microscope. From these data it was possible to calculate the spreading index (the imprint area to drop equatorial cross section ratio) after both ink application and heat treatment in an industrial drier and kiln. The results show that the imprint of ceramic inks is far from the ideal circular shape, having an irregular outline and suffering from a remarkable shrinkage during firing. Moreover, the spreading index varies significantly from oil-based to water-based inks and from glazed to unglazed tiles, both before and after firing.

Título: Ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles: technology and opportunities**Autores:** HUTCHINGS, I.**Fuente:** XI QUALICER. Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 15-16 febrero, 2010.

RESUMEN: Ink-jet printing is widely used for small-scale (home and small office) graphical and text printing. It is also now being increasingly applied to commercial printing and certain features make it particularly attractive for printing in a manufacturing environment. Over the past ten years, the possibilities of ink-jet printing for the decoration of ceramic tiles have been explored and significant advances have occurred in the underlying technologies of printhead design and ink formulation. Several commercial printing systems, both for in-line and off-line use, are now on the market. This paper reviews the basic principles of ink-jet printing, and discusses the features of the process which make it suitable for decorating ceramic tiles in an industrial context. We consider the current level of development of ink-jet printing for this application and briefly consider possible future opportunities.

Título: Influencia de las condiciones de impresión sobre la calidad de la imagen**Autores:** SANZ, V.; BAUTISTA, Y.; BELDA, A.; COLL, N.; PATO, B; GONZALEZ, J.**Fuente:** XIII Congreso mundial de la calidad del azulejo y del pavimento cerámico. Castellón, 17 - 18 febrero, 2014

RESUMEN: La digitalización y la ausencia de contacto entre el aplicador y la superficie a decorar, han convertido la impresión por chorro de tinta (inkjet) en una técnica de decoración especialmente idónea para su aplicación en baldosas cerámicas.

Para asegurar una elevada calidad de las imágenes impresas, es necesario controlar todos los parámetros que afectan al proceso de impresión, como la formación de la gota, su impacto sobre el soporte cerámico y finalmente su integración en el proceso de cocción.

El proceso de formación de gota de las tintas cerámicas, ha sido hasta el momento la etapa más estudiada, evaluándose la dependencia de la formación de gota con parámetros como la viscosidad, la densidad y la tensión superficial.

El presente trabajo se ha centrado en la etapa en la que la gota impacta sobre la superficie del soporte cerámico. En este proceso, debido a la interacción entre el soporte y la gota, el tamaño del punto viene condicionado por propiedades tanto de la tinta como de la superficie porosa sobre la que se aplica.

En el presente estudio, se ha evaluado la influencia en la formación del punto, de propiedades de la tinta (naturaleza química del vehículo) y de propiedades de la superficie de aplicación (naturaleza del esmalte, temperatura y humedad).

Título: Studies on preparation of ceramic inks and simulation of drop formation and spread in direct ceramic inkjet printing**Autores:** RAMAKRISHNAN, N.; RAJESH, P.K; PONNAMBALAM, P.; PRAKASAN, K.**Fuente:** Journal of Materials Processing Technology 169 (2005) 372–381.

RESUMEN: Recently, there is an increased interest to use ceramic containing inks to develop ceramic components for several strategic applications to develop sensors and fuel cells by depositing ceramic inks using direct ceramic inkjet printing technology (DCIJP), a free form fabrication process. In this paper, studies were made on the preparation of ceramic inks with (a) alumina powder in ethyl alcohol and (b) zirconia powder in ethyl alcohol at different volume fractions of ceramic and a dispersant. To understand the mechanism of drop formation, ejection, spread and flow of ceramic inks in microchannels, simulation studies were carried out using a software, CFD-ACE+. Different amounts (0.75–3 vol%) of an organic dispersant (oleic acid) were added to ceramic ink containing 5% of ceramic by volume in ethyl alcohol. The sediment packing densities (ϕ_m) of the resulting suspensions were calculated which can be related to the density that can be achieved in the final product. The highest sediment packing density was arrived at low viscosity values of the ink and occurred when 1% of dispersant by volume was used for 5% alumina content. For 5% zirconia content, 2% of dispersant by volume gave a similar result. Experiments were also conducted to find the value of ϕ_m for different solid loadings (5–25 vol%) of ceramic with 1% dispersant. It is observed that the sediment packing density and the apparent viscosities are increasing when solid loading concentrations are increased for both inks. These results will be useful while designing a delivery system for DCIJP to handle different ceramic inks.

Título: O Controle De Qualidade No Processo De Impressão Digital Em Cerâmica: A Utopia Possível

Autores: BELTRAMIA, A.; COSTA, M.

Fuente: Cerâmica Industrial, 18 (3) Maio/Junho, 2013

RESUMEN: O processo de transformação da percepção de cor no objeto concreto, neste caso específico cerâmica decorada digitalmente, exige uma série de cuidados para garantir que o resultado final seja aquele esperado e também a sua repetibilidade. Isto se deve principalmente ao fato de que, apesar do processo de impressão digital ser uma parte do universo das artes gráficas e estar normalizado, não existe nenhum padrão internacional quando o substrato a ser utilizado é cerâmico. Existem muitas ferramentas que podem ser aplicadas, destacando-se o test form, que possui áreas de avaliações visuais e instrumentais, além de alguns cuidados que podem ser adotados no momento da calibração do sistema e também da sua produção que minimizam defeitos. Vale também ressaltar que a condição de iluminação no momento da avaliação da amostra e do produto final impactam de maneira crucial na percepção dos tons reproduzidos.

Título: Optimizing inkjet printing process to fabricate thick ceramic coatings

Autores: RAHULA, S.H.; BALASUBRAMANIANA, K.; VENKATESHB, S.

Fuente: Ceramics International 43 (2017) 4513–4519

RESUMEN: This article describes the use of Taguchi optimization and ANOVA techniques on inkjet printing process to determine optimal parameters for fabrication of thick ceramic coatings over glass substrates. Stable nanoparticle suspensions are synthesized through high energy milling of precursor powders with adequate quantities of binder and suspending solvent. Most often, inkjet printing process is being used for developing fine and thin layers ($< 10 \mu\text{m}$). However, an attempt is made to fabricate thick ceramic films by varying only IJP process parameters and without multiple layer deposition, thereby reducing efforts in ink synthesis and processing time of coated substrates. Three parameters of IJP were varied for developing a model that was used for precisely predicting the printed layer thickness under varying process parameters. ANOVA technique showed that open time interval in combination with nano particle concentration in the ink could potentially lead to thick coatings. The higher volume % of solvent in the diluted suspension ink under the influence of substrate heating contributed significantly to coffee stain effect with irregular

surface coatings. However, increasing the concentration of nanoparticles in the diluted ink resulted in substantial improvement in thickness of the layer with simultaneous control of coating defects.

Título: Nuevo dispositivo de deposición digital de sólidos K9 SolidJet©

Autores: QUEROL, A.M.; TOMÁS, J.V.; VICENT, R.

Fuente: Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol. 53.2, marzo-abril 2014, 11-16.

RESUMEN: Desde el año 2000, en el que KERAjet revolucionó la decoración cerámica, con la aparición de la primera máquina de decoración digital ("single pass"), un constante esfuerzo de trabajo, innovación y desarrollo, realizado por su equipo humano, que actualmente está formado por más de 200 personas, ha conseguido evolucionar la tecnología, para poder ofrecer al mercado la segunda revolución más importante en este sector.

KERAjet ha demostrado que la innovación es el future de la cerámica. En el año 2000 abrió un nuevo mundo de posibilidades decorativas con el desarrollo de la tecnología 'InkJet' de impresión cerámica y ahora, 14 años después, marca un nuevo hito en la producción cerámica mundial con el desarrollo de 'SOLIDjet©', un sistema que permite digitalizar una parte más del proceso de fabricación cerámica incorporando el nuevo cabezal 'K9 SOLIDjet', capaz de imprimir sólidos de forma totalmente digital y que ha sido reconocido por la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio con el prestigioso Alfa de Oro en la edición en Cevisama de 2014.

KERAjet es pues, sin duda, la protagonista e impulsora de los dos cambios más importantes en la industria cerámica en el siglo XXI, dos revoluciones que son incentivo para que la empresa continúe por el camino de la innovación y el desarrollo dando las mejores y únicas soluciones que la tecnología InkJet de KERAjet puede ofrecer a sus clientes en más de 80 países de todo el mundo.

Título: Decoración digital sostenible de productos cerámicos mediante chorro de tinta continuo y tintas en base agua

Autores: COLORES CERÁMICOS S.A. Y TALLERES FORO, S.L.

Fuente: Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 49, 2, 139-141 (2010)

RESUMEN: Se ha desarrollado un nuevo sistema de decoración digital de productos cerámicos por chorro de tinta continuo utilizando tintas en medio acuoso de pigmentos cerámicos dispersos, que incrementa notablemente la sostenibilidad de este proceso. En el transcurso de este trabajo, se han desarrollado tanto los equipos necesarios en función del uso a que va destinado como los consumibles y ayudas al diseño.

Título: Thermal behavior of vehicles and digital inks for inkjet decoration of ceramic tiles

Autores: FERRARI, G.; ZANNINI, P.

Fuente: Thermochemica Acta 639 (2016) 41–46

RESUMEN: Nowadays, after a sudden development in the last 2–3 years, inkjet decoration of ceramic tiles is the major decoration technique, but scientific studies on characteristics and behaviors of digital inks are quite rare. A set of common vehicles and digital inks for ceramic decoration have been studied by FTIR spectrometry to characterize their organic components and TG-DTA to understand their thermal behavior. This characterization is necessary to evaluate how inks react entering in the firing kilns and how they can influence emissions at chimneys. We were

able to identify 6 classes of inks, depending on the nature of their vehicles. First thermal data show that the major part of inks start to evaporate, between 170 and 285°C, then volatile compounds decompose with exothermic reactions, between 200 and 315°C, depending on the nature of vehicles and heating rate. Differences in the intensity of phenomena are clearly visible between slow and fast heating rates, suggesting a predominance of combustion over evaporation at fast heating rates. Further studies are necessary to clarify the competition between evaporation and combustion phenomena.