

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	E3.1 Informe sobre el procedimiento estandarizado de impresión de las tintas y caracterización de piezas.
PT Asociado	Paquete de trabajo 3. Estandarización de las condiciones de impresión de las tintas.
Tareas asociadas	<i>Tarea 3.1. Estandarización de las condiciones de impresión escala planta piloto</i> <i>Tarea 3.2. Metodología experimental de caracterización de la pieza decorada</i>
Fecha	Diciembre 2018
Nivel de diseminación	PU

Índice

1. Estandarización de las condiciones de impresión escala planta piloto	2
1.1. Caracterización de materiales industriales	2
1.1.1. Engobes	2
1.1.2. Esmaltes.....	6
1.1.3. Cubiertas protectoras	9
1.2. Desarrollo del sustrato estándar	11
1.3. Caracterización de tintas.....	15
1.4. Estandarización de las condiciones de impresión	17
2. Metodología experimental de caracterización de la pieza decorada	19
2.1. Determinación del color de las piezas impresas.....	19
2.1.1. Repetibilidad del método.....	20
2.1.2. Reproducibilidad del método.....	24
2.2. Estudio de la definición de punto	28

1. Estandarización de las condiciones de impresión escala planta piloto

Este informe recoge el estudio realizado dentro del proyecto SHADE para reproducir el proceso de decoración cerámico mediante ink-jet a escala planta piloto en el ITC.

En primer lugar, se llevó a cabo el desarrollo de un sustrato esmaltado estándar sobre el que posteriormente se realizará la decoración ink-jet. Previamente a dicho desarrollo, se llevó a cabo la caracterización de tres engobes, tres esmaltes y tres cubiertas protectoras (A, K y R) utilizados industrialmente para la fabricación de baldosas cerámicas de gres porcelánico. A continuación, se desarrollaron un esmalte y una cubierta estándar tomando como referencia las características de las piezas obtenidas a partir de los engobes, esmaltes y cubiertas industriales.

En segundo lugar, se realizó la caracterización del comportamiento de cinco tintas con distintos colores similares a las comerciales que posteriormente se utilizarán para la decoración inkjet.

Por último, se fijaron las condiciones de impresión y se estableció el flujo de trabajo a seguir para la decoración ink-jet de las piezas estándar.

1.1. Caracterización de materiales industriales

1.1.1. Engobes

La caracterización de los engobes se realizó determinando las propiedades de la suspensión y el color de la capa aplicada. Las propiedades determinadas fueron:

- Distribución de tamaño de partícula
- Comportamiento reológico
- Viscosidad mediante Copa Ford y viscosímetro Gallenkamp
- Rechazo
- Contenido en sólidos
- Densidad
- Tiempo de secado de la capa aplicada sobre un soporte cerámico mediante un aplicador con las aberturas de 1,2 y 0,4 mm

En la Tabla 1 y Figura 1 se muestran los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula de los tres engobes caracterizados. Se observa que tanto los diámetros característicos d_{97} , d_{90} , d_{50} y d_{10} que son aquellos por debajo de los cuales queda, respectivamente, un 97%, un 90%, un 50% y un 10% de las partículas totales, como las curvas de distribución granulométrica son muy similares entre sí.

Tabla 1. Distribución de tamaño de partícula de los engobes industriales.

Muestra	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₉₇ (μm)
Engobe A	1,30	7,81	32,1	48,6
Engobe K	1,21	6,63	27,4	41,0
Engobe R	1,21	6,31	25,9	39,7

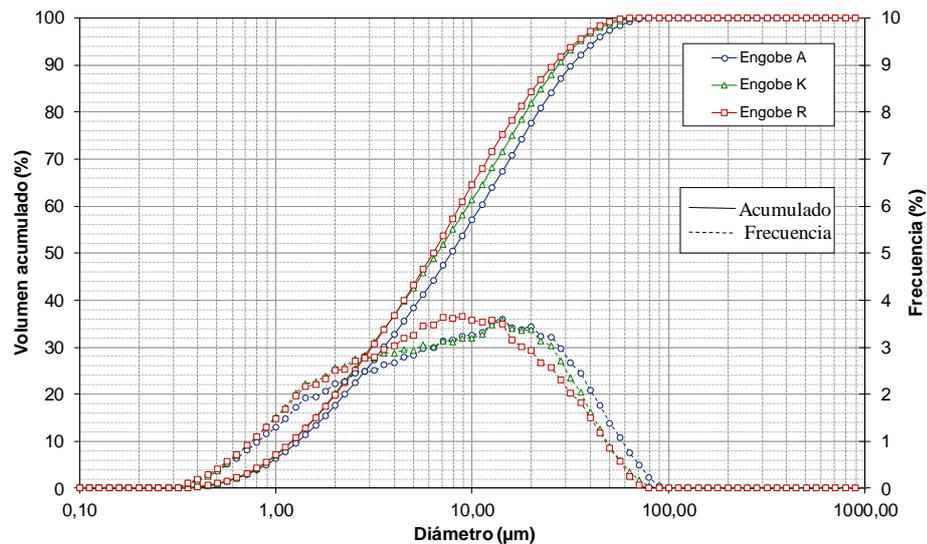


Figura 1. Distribución de tamaño de partícula de los engobes industriales.

En la Figura 2 se muestra la curva de viscosidad obtenida para los tres engobes caracterizados y en la Tabla 2 se indican las propiedades determinadas a cada una de las suspensiones. Si se comparan los resultados obtenidos se observa que los engobes K y R muestran un comportamiento muy similar tanto en las curvas de viscosidad como en el resto de propiedades caracterizadas. Sin embargo, el engobe A presenta un comportamiento reológico distinto siendo más pseudoplástico y con mayor tixotropía que los anteriores, lo que se observa también en las medidas realizadas con el viscosímetro Gallenkamp. Como consecuencia de la mayor floculación, el tiempo de secado de la capa aplicadas para este engobe es claramente inferior al de los otros dos engobes que están más desfloculados.

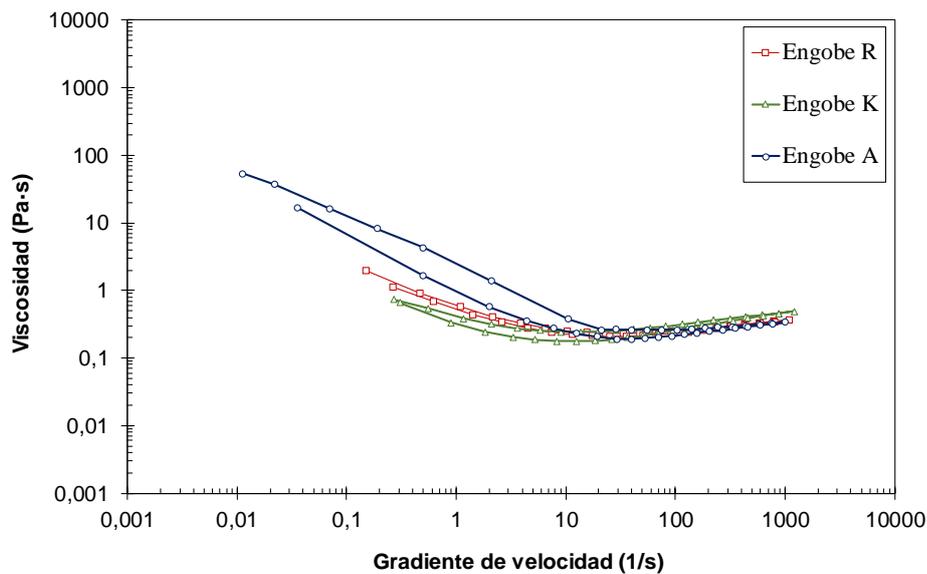


Figura 2. Variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad de los engobes industriales.

Tabla 2. Características de las suspensiones de engobe industriales.

Propiedad	Engobe A	Engobe K	Engobe R
Rechazo a 40 μm (%)	1,6	0,5	0,8
Contenido en sólidos (%)	72,1	73,6	72,0
Densidad (g/cm^3)	1,84	1,87	1,85
Viscosidad copa Ford N ^o 4 (s)	55	52	48
Viscosidad 1' (cP)	275	220	275
Tixotropía (cP)	420	230	290
Tiempo de secado (s) 1,2 mm	41	86	86
Tiempo de secado (s) 0,4 mm	4	9	8

Para evaluar el color de la capa de engobe, se llevó a cabo la aplicación de las suspensiones sobre un soporte de gres porcelánico y su posterior cocción (Figura 3). La aplicación de los esmaltes se llevó a cabo mediante un aplicador con una abertura controlada. El aplicador es movido sobre la superficie del soporte utilizando un sistema que lo empuja a una velocidad constante. Posteriormente, las probetas engobadas se cocieron en horno eléctrico de laboratorio, siendo el ciclo térmico empleado el indicado a continuación:

- Subida rápida hasta 500°C.
- Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima ($T_{\text{máx}}$).

- Permanencia a la $T_{\text{máx}}$ durante seis minutos.
- Enfriamiento rápido desde $T_{\text{máx}}$ hasta 590°C.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.



Figura 3. Imagen del aplicador y del horno eléctrico de laboratorio.

En la Tabla 3 se muestran el valor de las coordenadas cromáticas y los índices de amarillez y blancura determinados a las piezas obtenidas tras la aplicación y cocción de los engobes a diferentes temperaturas máximas. El engobe A es el de mayor blancura y el engobe R el de mayor amarillez.

Tabla 3. Color de las piezas aplicadas con los engobes industriales.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	lb	la
Engobe A	1180	88,9	0,70	3,68	56,4	8,0
	1190	88,3	0,57	3,40	56,2	7,3
	1200	87,4	0,42	3,38	54,3	7,2
	1220	85,5	0,27	2,63	54,1	5,7
Engobe K	1180	87,5	0,49	3,45	54,2	7,4
	1190	85,9	0,43	3,16	52,2	6,9
	1200	85,0	0,37	3,10	50,5	6,8
	1220	83,7	0,30	2,85	49,1	6,3
Engobe R	1180	89,9	0,51	5,36	50,7	11,0
	1190	89,0	0,35	5,11	49,6	10,4
	1200	88,4	0,20	5,06	48,4	10,3
	1220	85,6	0,02	4,21	46,3	8,7

1.1.2. Esmaltes

La caracterización de los esmaltes industriales se realizó de igual manera que la de los engobes determinando las propiedades de la suspensión y el color de la capa aplicada.

En la Tabla 4 y Figura 4 se muestran los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula de los tres esmaltes comparados. Se observa que tanto los diámetros característicos como las curvas de distribución granulométrica son muy similares entre sí.

Tabla 4. Distribución de tamaño de partícula de los esmaltes industriales.

Muestra	d ₁₀ (μm)	d ₅₀ (μm)	d ₉₀ (μm)	d ₉₇ (μm)
Esmalte A	1,28	8,13	35,8	52,6
Esmalte K	1,35	7,94	31,5	46,4
Esmalte R	1,19	7,34	31,1	52,2

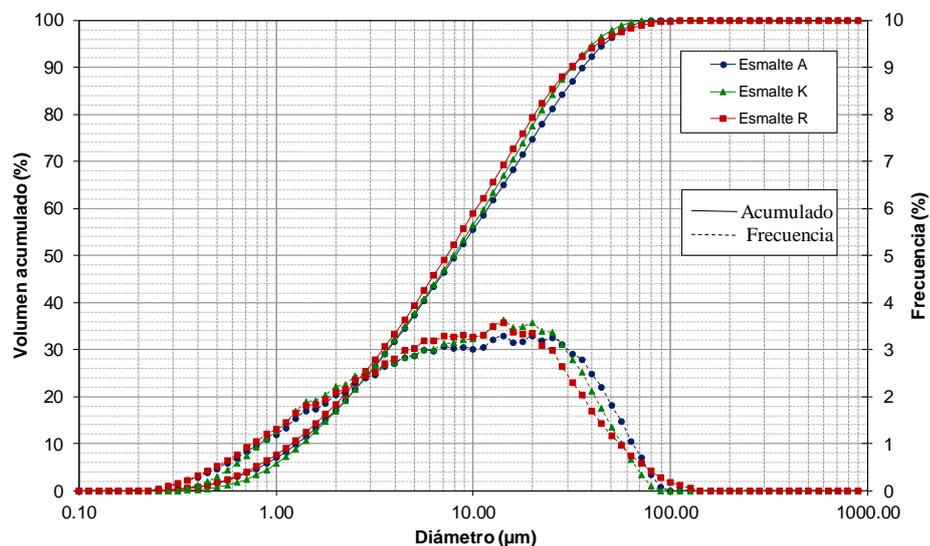


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de los esmaltes industriales.

En la Figura 5 se muestra la curva de viscosidad obtenida para los esmaltes en ensayo y en la Tabla 5 se indican las propiedades determinadas a cada una de ellos. En este caso, se observa que las tres suspensiones presentan comportamientos distintos entre sí, siendo el esmalte R el de mayor viscosidad y el esmalte K el de mayor tixotropía. Por otra parte, tanto los contenidos en sólidos como las densidades y los tiempos de secado de las capas aplicadas también son diferentes entre sí.

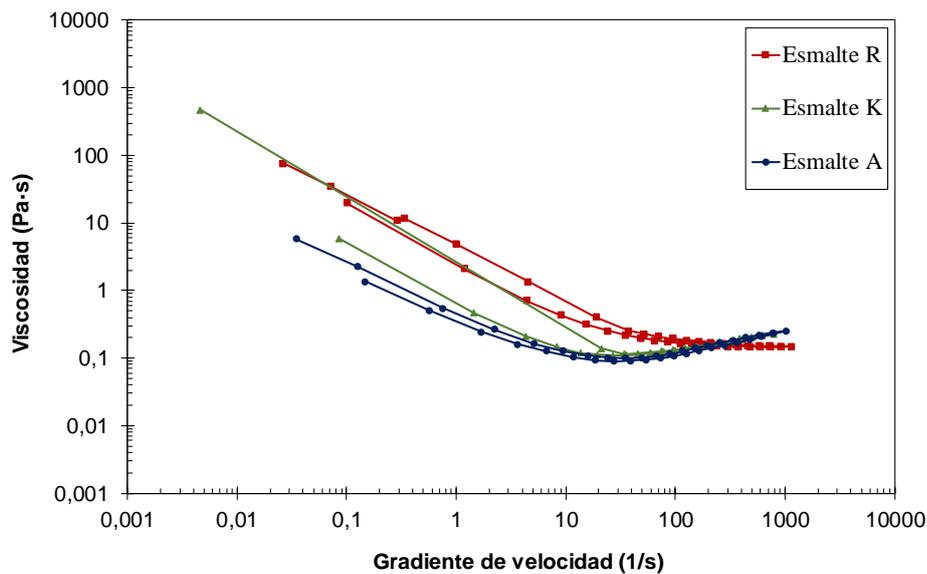


Figura 5. Variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad de los esmaltes industriales.

Tabla 5. Características de las suspensiones de esmalte industriales.

Propiedad	Esmalte A	Esmalte K	Esmalte R
Rechazo a 40 μm (%)	2,5	1,3	1,6
Contenido en sólidos (%)	72,6	71,0	67,6
Densidad (g/cm^3)	1,94	1,84	1,80
Viscosidad copa Ford N° 4 (s)	43	53	40
Viscosidad 1' (cP)	230	385	1050
Tixotropía (cP)	240	440	1920
Tiempo de secado (s) 1,2 mm	25	75	36
Tiempo de secado (s) 0,4 mm	2	8	4

Para evaluar el color de la capa aplicada, los esmaltes A, K y R se aplicaron sobre soporte de gres porcelánico crudo y sobre soporte del mismo tipo sobre el que previamente se había aplicado el engobe A, K o R correspondientes a cada uno de los esmaltes. Las piezas aplicadas se cocieron siguiendo el ciclo indicado anteriormente. La caracterización de las piezas cocidas se realizó determinando el color y el brillo con un bróilómetro utilizando dos ángulos de medida 60 y 85° dado la maticidad de las superficies obtenidas.

En la Tabla 6 y la Tabla 7 se muestra el color y brillo de las piezas caracterizadas. Se observa que el esmalte A es el que mayor blancura y opacidad presenta, dado que la coordenada L es muy elevada para todo el intervalo de cocción ensayado tanto en las piezas con engobe como sin él. De la misma forma, el esmalte R aunque presenta una blancura inferior también da lugar a piezas con una blancura y opacidad altas cuando se aplica sobre la pieza con engobe. Por último, el esmalte K es el que da lugar a superficies con una menor blancura para ambos tipos de piezas.

Los bajos valores de brillo medidos en todas las piezas indican el aspecto mate que presentan las superficies esmaltadas.

Tabla 6. Color y brillo de las piezas aplicadas con los esmaltes industriales.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Esmalte A	1180	90,7	0,32	1,01	73,0	2,3	5,6	2,9
	1190	90,1	0,18	0,56	73,8	1,3	8,0	4,2
	1200	89,6	0,11	0,52	72,9	1,1	9,3	4,5
	1220	89,9	-0,06	-0,17	76,9	-0,4	16,1	9,8
Esmalte K	1180	78,0	2,32	8,89	21,3	6,0	5,4	26,6
	1190	76,9	2,08	8,45	20,4	5,9	5,3	26,4
	1200	76,4	1,93	8,30	20,1	5,6	5,2	26,7
	1220	76,4	1,57	7,82	18,8	8,0	4,7	24,5
Esmalte R	1180	88,3	0,67	2,23	62,0	5,1	2,1	0,7
	1190	86,9	0,54	2,06	59,7	4,7	2,1	0,5
	1200	85,8	0,57	2,16	57,0	5,0	2,3	0,7
	1220	85,0	0,40	1,80	57,1	4,1	3,4	2,5

Tabla 7. Color y brillo de las piezas aplicadas con los engobes y esmaltes industriales.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Esmalte A	1180	92,3	0,28	1,91	72,5	4,0	5,6	2,1
	1190	91,5	0,16	1,54	72,4	3,2	7,3	3,0
	1200	91,5	0,05	1,19	73,9	2,4	10,3	4,6
	1220	90,9	-0,12	0,48	76,0	0,9	16,5	8,7
Esmalte K	1180	87,2	0,35	3,22	54,6	6,9	6,8	26,3
	1190	86,1	0,32	2,88	54,0	6,2	6,9	30,1
	1200	85,4	0,32	2,79	52,9	6,1	7,4	35,7
	1220	84,6	0,25	2,54	52,5	5,6	7,1	38,7
Esmalte R	1180	92,1	0,26	3,59	64,2	7,2	2,2	0,5
	1190	91,3	0,19	3,76	61,6	7,5	2,2	0,4
	1200	90,5	0,07	3,42	61,3	6,8	2,3	0,4
	1220	88,5	-0,11	2,33	61,9	4,6	3,0	0,9

1.1.3. Cubiertas protectoras

En la Tabla 8 y Figura 6 se muestran los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula de las tres cubiertas protectoras industriales comparadas. Se observa que tanto los diámetros característicos como las curvas de distribución granulométrica son similares entre sí.

Las cubiertas protectoras se aplican por pulverización y depositando gramajes muy bajos, por lo en algunos casos, para evitar su sedimentación, se preparan con contenidos en sólidos y por tanto densidades mayores que las utilizadas en el proceso de aplicación. De este modo, es posible conservarlas evitando fenómenos de sedimentación y envejecimiento, llevándose a la viscosidad adecuada en el momento de la aplicación en la línea industrial. Por ello, no se determinó el comportamiento reológico de las suspensiones suministradas mediante viscosímetro rotacional ya que, al encontrarse en condiciones distintas a las de la aplicación final los resultados no serían representativos de las condiciones de uso industrial. Como puede observarse en la tabla anterior, todas ellas presentaban valores de viscosidad muy distintos, no habiéndose determinado la de la cubierta R mediante Copa Ford ni Viscosímetro Gallenkamp debido a su elevada viscosidad.

Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula de las cubiertas protectoras industriales.

Muestra	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{97} (μm)
Cubierta A	1,46	8,81	38,4	61,4
Cubierta K	1,34	7,42	25,5	32,8
Cubierta R	1,32	7,58	30,1	44,2

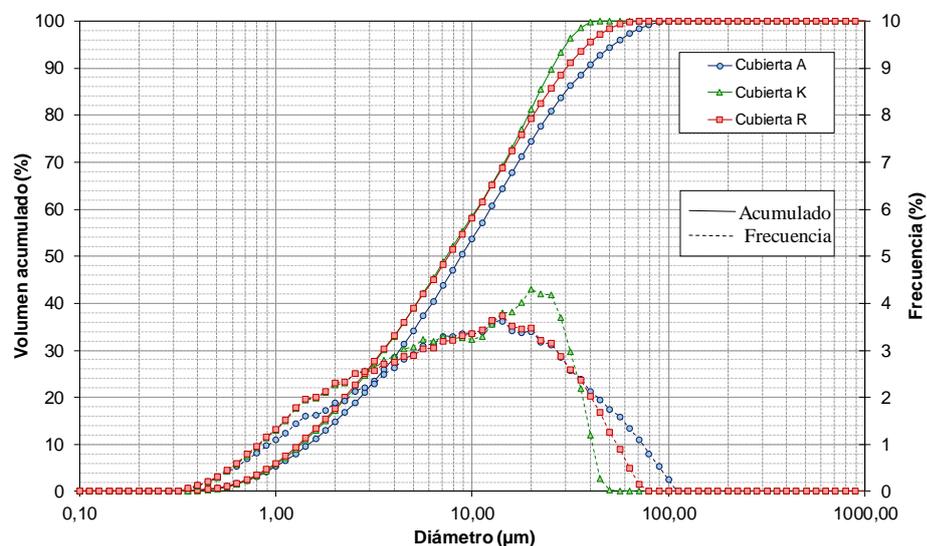


Figura 6. Distribución de tamaño de partícula de las cubiertas protectoras industriales.

En la Tabla 9 se muestran los resultados de la caracterización de las suspensiones, observándose que las cubiertas A y R presentan contenidos en sólidos y densidades similares. Por el contrario, la cubierta K tiene un contenido en sólidos, una densidad menor y una viscosidad muy inferior a las anteriores.

Tabla 9. Características de las suspensiones de cubierta protectora industriales.

Propiedad	Cubierta A	Cubierta K	Cubierta R
Rechazo a 40 μm (%)	2,5	1,1	1,1
Contenido en sólidos (%)	71,7	62,2	69,6
Densidad (g/cm^3)	1,82	1,65	1,77
Viscosidad copa Ford N° 4 (s)	70	14	--
Viscosidad 1' (cP)	740	<165	--
Tixotropía (cP)	760	<165	--

Para evaluar la influencia de la cubierta en el color de la capa aplicada, las suspensiones A, K y R se aplicaron sobre soporte de gres porcelánico crudo y sobre piezas en las que previamente se había aplicado el engobe y el esmalte correspondientes a cada una de ellas. Las piezas obtenidas se cocieron siguiendo el ciclo indicado anteriormente, ensayando tres temperaturas máximas 1180, 1190 y 1200°C. La caracterización de las piezas cocidas se realizó determinando el color y el brillo con dos ángulos distintos (60 y 85°).

En las tablas siguientes se muestran los resultados de la determinación del color y el brillo de los dos tipos de piezas obtenidas para cada una de las cubiertas caracterizadas. Los bajos valores de la coordenada L obtenidos para las piezas en las que únicamente se había aplicado la cubierta protectora indican la transparencia de las capas aplicadas. Por otra parte, si se compara el color y brillo de las piezas con engobe y esmalte, y el de las piezas con engobe, esmalte y cubierta (Tablas 7 y 11) se comprueba que es muy similar para las tres cubiertas ensayadas. Este hecho resulta lógico puesto que la función de la cubierta en la pieza es la de proteger el diseño aplicado, por lo que generalmente son capas transparentes que no modifican el color ni el brillo de la superficie esmaltada sobre la que se aplican.

Tabla 10. Color de las piezas aplicadas con las cubiertas industriales.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*
Cubierta A	1180	75,1	3,01	12,05
	1190	73,8	2,88	12,15
	1200	72,8	2,75	12,21
Cubierta K	1180	75,3	3,11	12,25
	1190	73,7	2,92	12,30
	1200	72,6	2,77	12,37
Cubierta R	1180	75,6	3,03	10,78
	1190	74,5	2,89	10,75
	1200	73,3	2,71	10,86

Tabla 11. Color y brillo de las piezas aplicadas con los engobes, esmaltes y cubiertas industriales caracterizados.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Cubierta A	1180	92,6	0,05	2,80	69,0	5,5	2,6	0,5
	1190	92,2	-0,02	2,50	69,4	4,9	2,8	0,7
	1200	91,5	-0,17	2,03	70,2	3,9	3,4	3,7
Cubierta K	1180	87,0	0,33	3,21	54,3	6,8	5,3	17,9
	1190	86,9	0,22	2,89	55,7	6,1	5,5	23,0
	1200	86,0	0,21	2,77	54,3	5,9	5,7	27,0
Cubierta R	1180	91,2	0,25	4,21	59,2	8,4	3,6	5,3
	1190	90,9	0,14	4,11	58,9	8,2	4,1	7,4
	1200	90,0	0,03	3,72	58,5	7,4	5,6	14,3

1.2. Desarrollo del sustrato estándar

Una vez caracterizados los materiales industriales, se llevó a cabo la preparación y caracterización de un esmalte y una cubierta protectora estándar que serán utilizados como materiales de referencia para el estudio de la influencia de las variables de proceso en la aparición de tonos en la decoración ink-jet.

La preparación del esmalte y de la cubierta estándar se llevó a cabo mediante molienda vía húmeda en un molino de bolas durante el tiempo necesario para alcanzar un tamaño de partícula similar al de las suspensiones de esmalte industriales. En la Tabla 12 se muestran los resultados de la determinación de la distribución de tamaño de partícula del esmalte estándar molturado (denominado esmalte I), y en la Figura 8 se muestra dicha distribución comparada con las de los

esmaltes industriales. Se comprueba que la distribución del esmalte desarrollado es muy similar a las de los esmaltes industriales caracterizados.

Tabla 12. Distribución de tamaño de partícula del esmalte estándar.

Muestra	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	d_{97} (μm)
Esmalte I	1,23	8,10	34,5	52,3

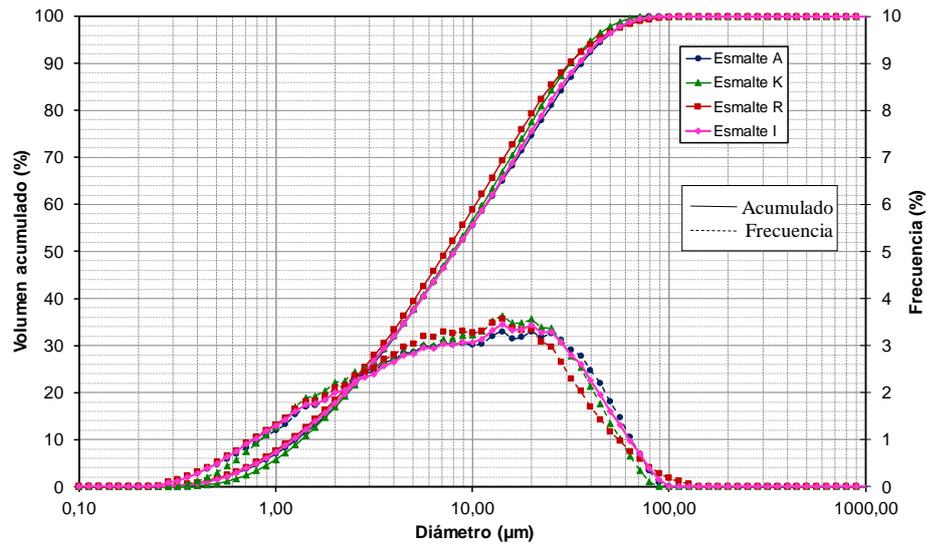


Figura 7. Distribución de tamaño de partícula del esmalte estándar (esmalte I).

Si se observa la Figura 8 se comprueba que la curva de viscosidad del esmalte estándar es muy similar a las de los esmaltes industriales presentando un comportamiento pseudoplástico con una tixotropía muy baja.

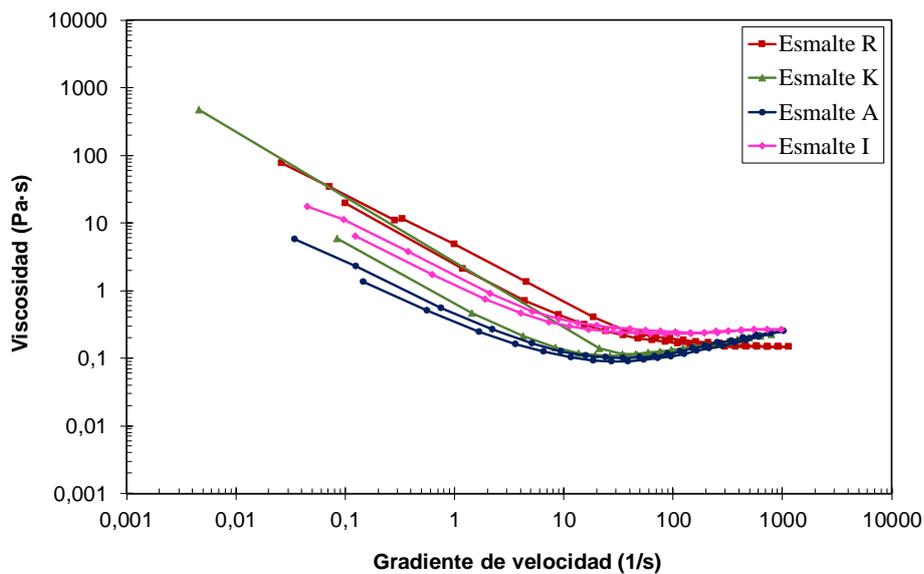


Figura 8. Variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad del esmalte estándar (esmalte I) comparado con la de los esmaltes industriales.

A continuación, se muestran las propiedades determinadas a la suspensión de esmalte estándar. Se observa que se encuentran dentro del intervalo de valores que presentan las de los esmaltes industriales previamente caracterizados (Tabla 5).

Tabla 13. Características de la suspensión de esmalte estándar.

Propiedad	Esmalte I
Rechazo a 40 μm (%)	1,6
Contenido en sólidos (%)	70,0
Densidad (g/cm^3)	1,87
Viscosidad copa Ford N° 4 (s)	55
Viscosidad 1' (cP)	460
Tixotropía (cP)	550
Tiempo de secado (s) 1,2 mm	22
Tiempo de secado (s) 0,4 mm	2

En la Tabla 14 y Tabla 15 se indican los resultados de la determinación del color y el brillo de las piezas obtenidas con el esmalte estándar aplicado sobre soporte con y sin engobe. Si se comparan los valores obtenidos con los correspondientes a los de los esmaltes industriales (Tablas 6 y 7) se observa que son muy similares. Por tanto, el esmalte estándar que se va a utilizar en las siguientes fases del proyecto permite obtener un sustrato representativo de los que se están utilizando en el sector para la fabricación de gres porcelánico esmaltado.

Tabla 14. Color y brillo de las piezas aplicadas con el esmalte estándar.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Esmalte I	1180	83,3	1,25	3,94	42,9	9,4	7,8	21,2
	1190	83,2	1,04	3,58	44,4	8,5	8,3	26,8
	1200	82,8	0,96	3,41	44,4	8,1	7,3	29,4
	1220	82,4	0,75	3,35	43,9	7,8	6,1	26,7

Tabla 15. Color y brillo de las piezas de soporte engobado aplicadas con el esmalte estándar.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	lb	la	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Esmalte I	1180	92,2	-0,05	2,76	68,3	5,3	9,3	23,0
	1190	91,5	-0,13	2,49	68,0	4,8	10,0	30,0
	1200	91,1	-0,18	2,09	68,8	4,0	9,3	32,8
	1220	90,5	-0,28	1,70	69,4	3,2	7,9	34,9

Una vez desarrollado el esmalte estándar se llevó a cabo la preparación de la cubierta protectora mediante molienda vía húmeda. En este caso, no se consideró necesario determinar la distribución granulométrica de la suspensión dado que el rechazo de la misma se ajustó al 1%, como se indica en la Tabla 16 donde se muestran las propiedades de la suspensión caracterizada.

Tabla 16. Características de las suspensiones de cubierta protectora estándar (cubierta I).

Propiedad	Cubierta I
Rechazo a 40 μm (%)	1,1
Contenido en sólidos (%)	63
Densidad (g/cm^3)	1,65
Viscosidad copa Ford N° 4 (s)	23
Viscosidad 1' (cP)	220
Tixotropía (cP)	275

Para evaluar la influencia de la cubierta en el color de la capa se llevó a cabo su aplicación sobre soporte de gres porcelánico crudo, cociéndose la pieza obtenida a 1200°C que es la temperatura de cocción habitual del gres porcelánico. Además, con el fin de caracterizar su interacción con el esmalte estándar desarrollado, la cubierta se aplicó sobre soporte de gres porcelánico engobado con el esmalte estándar. Las piezas obtenidas se cocieron siguiendo el ciclo indicado anteriormente, ensayando tres temperaturas máximas 1180, 1190 y 1200°C. La caracterización de las piezas cocidas se realizó determinando el color y el brillo con dos ángulos distintos (60 y 85°). En las tablas siguientes se muestran los resultados de la determinación del color y el brillo de los dos tipos de piezas obtenidas. Se observa que la cubierta desarrollada es transparente y su aplicación no produce cambios significativos en el color y el brillo de las piezas esmaltadas.

Tabla 17. Color de las piezas aplicadas con las cubiertas estándar.

	T (°C)	L*	a*	b*
Cubierta I	1200	72,6	2,32	13,14

Tabla 18. Color y brillo de las piezas aplicadas con el esmalte y la cubierta estándar.

Muestra	T (°C)	L*	a*	b*	Ib	Ia	Brillo ₆₀	Brillo ₈₅
Cubierta I	1180	91,6	-0,33	2,21	69,3	4,1	3,3	2,9
	1190	91,0	-0,38	2,09	68,7	3,8	3,6	3,3
	1200	90,8	-0,41	2,01	68,6	3,7	3,6	4,3

1.3. Caracterización de tintas

Una vez desarrollado el sustrato estándar, se realizó la caracterización del comportamiento de cinco tintas de color amarillo, azul, marrón, negro y rosa, similares a las comerciales que posteriormente se utilizarán para la decoración ink-jet. Las propiedades determinadas fueron:

- Distribución de tamaño de partícula
- Comportamiento reológico
- Contenido en sólidos
- Densidad
- Tensión superficial

En la Tabla 19 se muestran los resultados del análisis granulométrico de las tintas, expresado, con los parámetros d97, d90, d50 y d10. En la Figura 9 se muestra de forma detallada la distribución granulométrica. Se observa que el tamaño de todas las tintas se encuentra por debajo de 1 μm .

Tabla 19. Parámetros d10, d50 y d90 obtenidos del análisis granulométrico realizado a la tinta STD.

	Amarillo	Azul	Marrón	Negro	Rosa
d10 (nm)	263	205	225	218	218
d50 (nm)	401	297	344	336	329
d90 (nm)	613	427	515	514	494
d97 (nm)	715	484	590	592	571

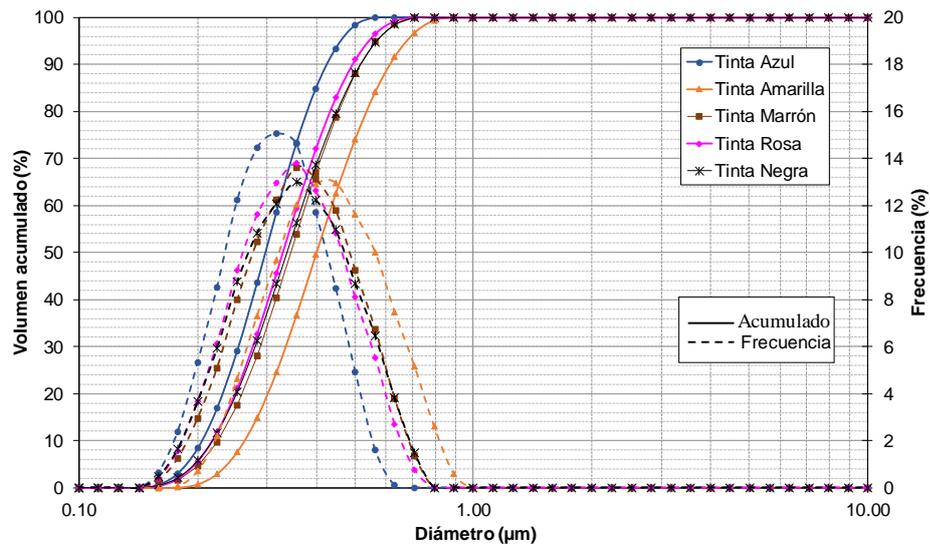


Figura 9. Distribución de tamaño de partícula de las tintas caracterizadas.

El comportamiento reológico de las cinco tintas en ensayo es muy similar, como se puede observar en la Figura 10 todas ellas son ligeramente pseudoplásticas y presentan prácticamente el mismo valor de viscosidad a elevados gradientes de velocidad.

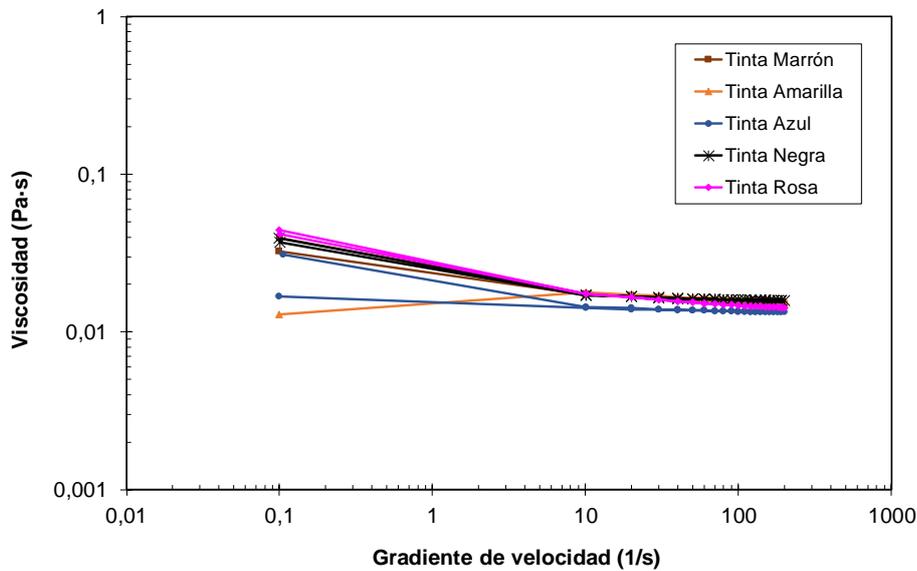


Figura 10. Variación de la viscosidad con el gradiente de velocidad de las tintas caracterizadas.

En la Tabla 20 se muestran los resultados de la determinación de la densidad, la tensión superficial y la viscosidad obtenida a un gradiente de velocidad de 10 s^{-1} de las tintas

caracterizadas. Se observa que las cinco muestras presentan valores muy similares de viscosidad y tensión superficial, mientras que la densidad varía en función del contenido en sólidos de la suspensión y de la densidad real del pigmento utilizado en cada caso.

Tabla 20. Propiedades de las tintas ink-jet caracterizadas.

Propiedad	Amarillo	Azul	Marrón	Negro	Rosa
Densidad (g/cm ³)	1.41	1.14	1.40	1.33	1.41
Contenido en sólidos (%)	44.7	28.7	43.2	39.0	47.9
Viscosidad (cP)*	18	14	17	18	18
Tensión superficial (mN/m)	29.2	30.0	29.6	30.2	29.0

* Gradiente de velocidad 10s⁻¹

1.4. Estandarización de las condiciones de impresión

Tras el desarrollo y caracterización de los materiales estándar a utilizar se establecieron las condiciones estándar del proceso de impresión ink-jet. Para ello, se definió un diseño de pieza "Test chart" con 10 parches de diferentes porcentajes de cada tinta impresos que permitiesen evaluar la influencia de la cantidad de tinta depositada en la aparición de diferencias de tono.

Además, se realizaron pruebas de impresión sobre soporte de gres porcelánico engobado con esmalte estándar aplicado, utilizando el plotter disponible en la planta piloto del ITC con un cabezal GS12 operando en condiciones similares a las que se utiliza en la decoración industrial de piezas cerámicas (Figura 11).

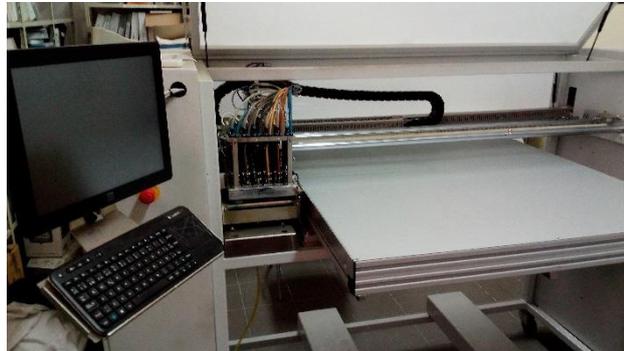


Figura 11. Impresora plotter digital a escala piloto del ITC.

Las impresiones se realizaron sobre las piezas a una temperatura de 50 °C que es la aquella a la que suelen encontrarse las piezas a la entrada del cabezal en la línea de fabricación industrial. Para ello, previamente a la impresión las piezas esmaltadas se introducían durante 2 h en una estufa eléctrica a 110°C, extrayéndolas y dejándolas enfriar a temperatura ambiente hasta que su superficie se encontraba a 50 °C, realizándose en ese momento la impresión.

Una vez decoradas se llevó a cabo la cocción de las piezas impresas. Para ello, se estableció el siguiente ciclo de cocción:

- Subida rápida hasta 500°C.
- Calentamiento a una velocidad de 25°C/min desde 500°C hasta la temperatura máxima (1190°C).
- Permanencia a 1190°C durante seis minutos.
- Enfriamiento rápido desde 1190°C hasta 590°C.
- Enfriamiento a 5°C/min desde 590°C hasta 540°C.
- Enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente.

En la Tabla 21 se muestra un resumen de las condiciones de impresión estándar establecidas.

Tabla 21. Condiciones de impresión estándar.

	Condiciones de impresión
Impresión	T pieza = 50 °C Cabezal GS12
Soporte	GPCE + Esmalte STD
Tintas	Amarilla, Azul, Marrón, Negro, Rosa
	10 parches (% de tinta: 4, 8,12, 20, 30 , 50, 70, 85, 95, 100)
Cubierta	Sin cubierta
Cocción	Ciclo STD (1190°C)

A continuación, se muestra una imagen de una de las piezas obtenidas con las condiciones indicadas en la tabla anterior.

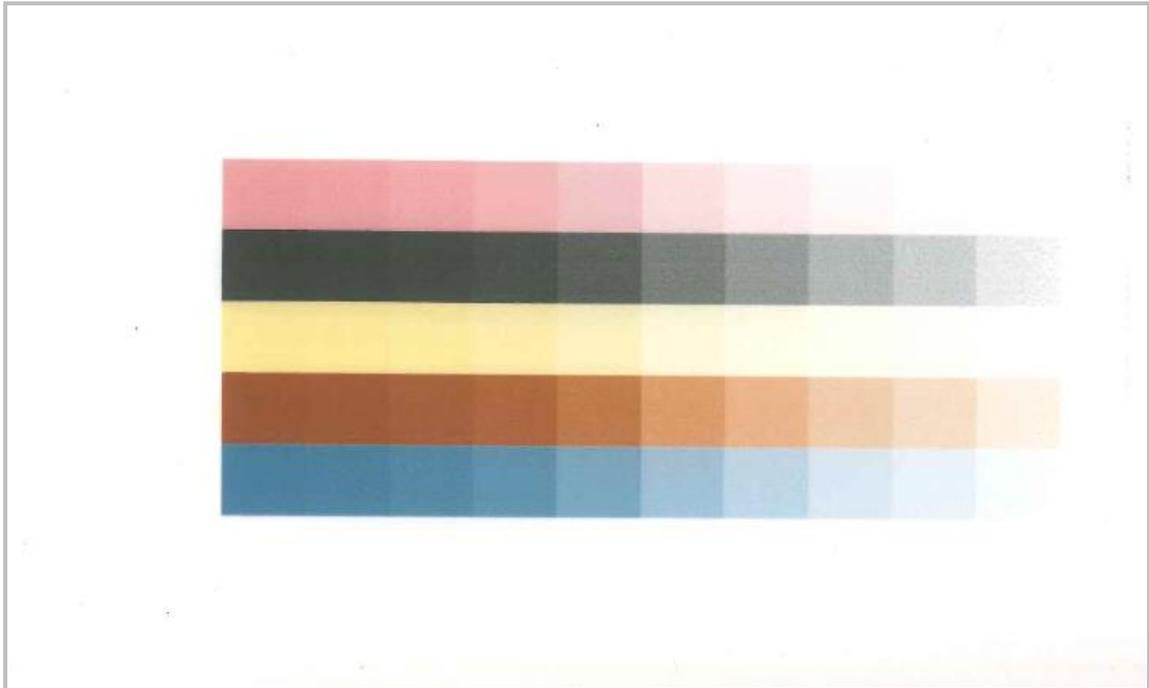


Figura 12. Imagen de una de las piezas estándar obtenidas tras la impresión del test chart de las cinco tintas y la cocción a 1190°C.

2. Metodología experimental de caracterización de la pieza decorada

En esta tarea se ha definido la metodología de caracterización de las piezas decoradas que permitiera el análisis de la influencia de las variables de proceso sobre la aparición de diferencias de tonalidad en la decoración digital.

El estudio del color es una de las partes fundamentales de la cerámica. De hecho, la reproducibilidad del color conseguido en la decoración cerámica una vez definido el diseño va a marcar las posibles diferencias de tonalidad entre las piezas decoradas una vez cocidas. Minimizar dichas diferencias reducirá en gran medida la problemática de los tonos en producción. Por tanto, resulta imprescindible conocer las leyes que rigen los comportamientos del color, y desarrollar la metodología de medida que permita determinar dichas diferencias.

Los métodos de caracterización desarrollados se centran en los siguientes parámetros:

- Color e intensidad: Teoría del color, gestión y medida
- Definición de gota, ganancia de punto

2.1. Determinación del color de las piezas impresas

El estudio del color de las piezas impresas se realizó utilizando un colorímetro que dispone de una ventana que permite visualizar el área de medición. Para la gestión de las medidas realizadas en diferentes escenarios de producción se desarrolló una herramienta (Figura 13) que permite

registrar las variables que intervienen en cada uno de los ensayos y los resultados de cada test realizado.

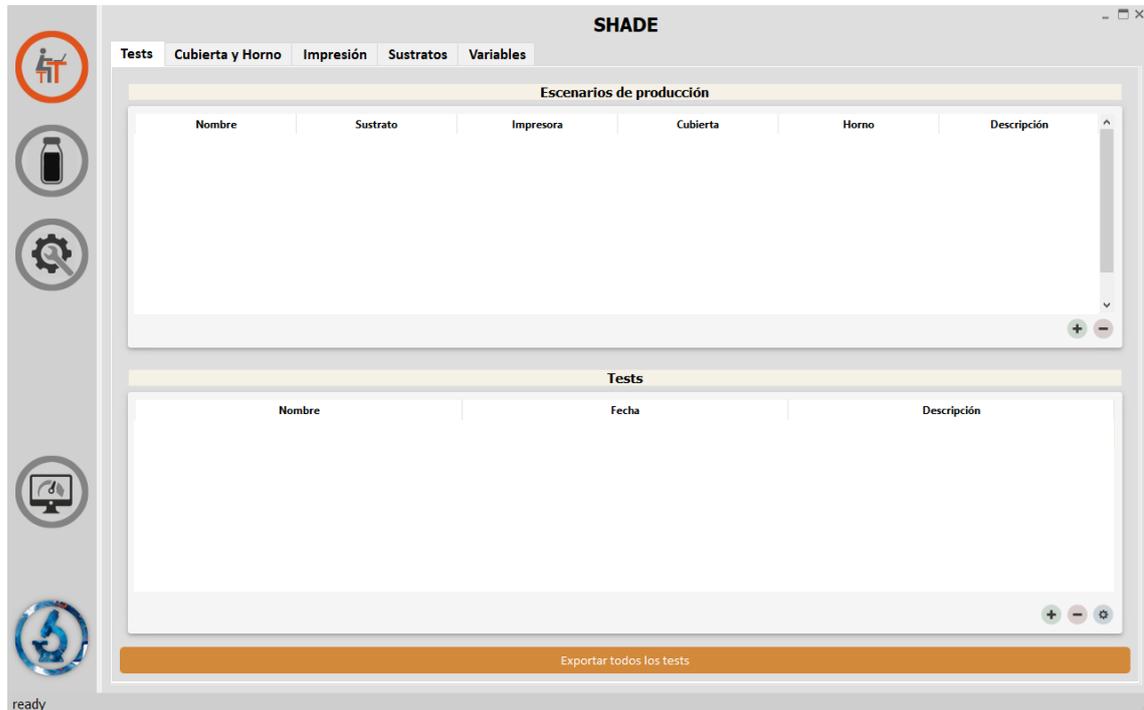


Figura 13. Pantalla inicial de la herramienta desarrollada para la medida del color y gestión de los ensayos realizados en el proyecto SHADE.

2.1.1. Repetibilidad del método

Con el fin de estudiar la repetibilidad de las medidas, se realizaron cinco medidas del color de los parches impresos de una pieza obtenida en las condiciones estándar indicadas en la tarea 3.1.

A partir de los resultados obtenidos se calcularon los valores promedio de las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) de las cinco medidas realizadas a cada parche impreso.

En la Figura 14 a Figura 16 se ha representado la máxima diferencia superior e inferior respecto al valor promedio de las cinco medidas de color para los distintos porcentajes de las tintas impresas, siendo en todos los casos igual o inferior a 0,5.

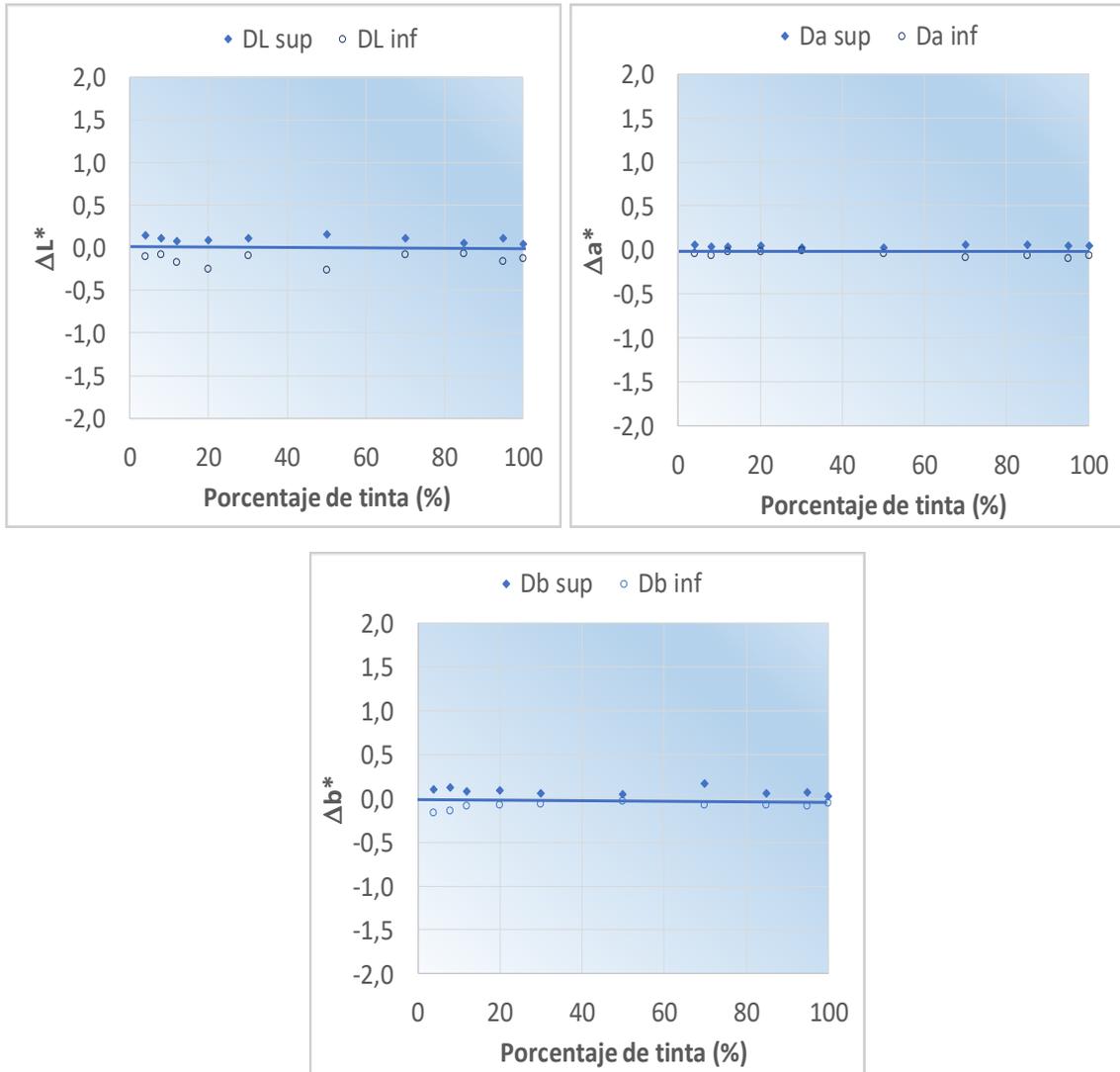


Figura 14. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos respecto al valor promedio de cinco medidas de color para los distintos porcentajes de la tinta azul aplicados sobre las piezas impresas.

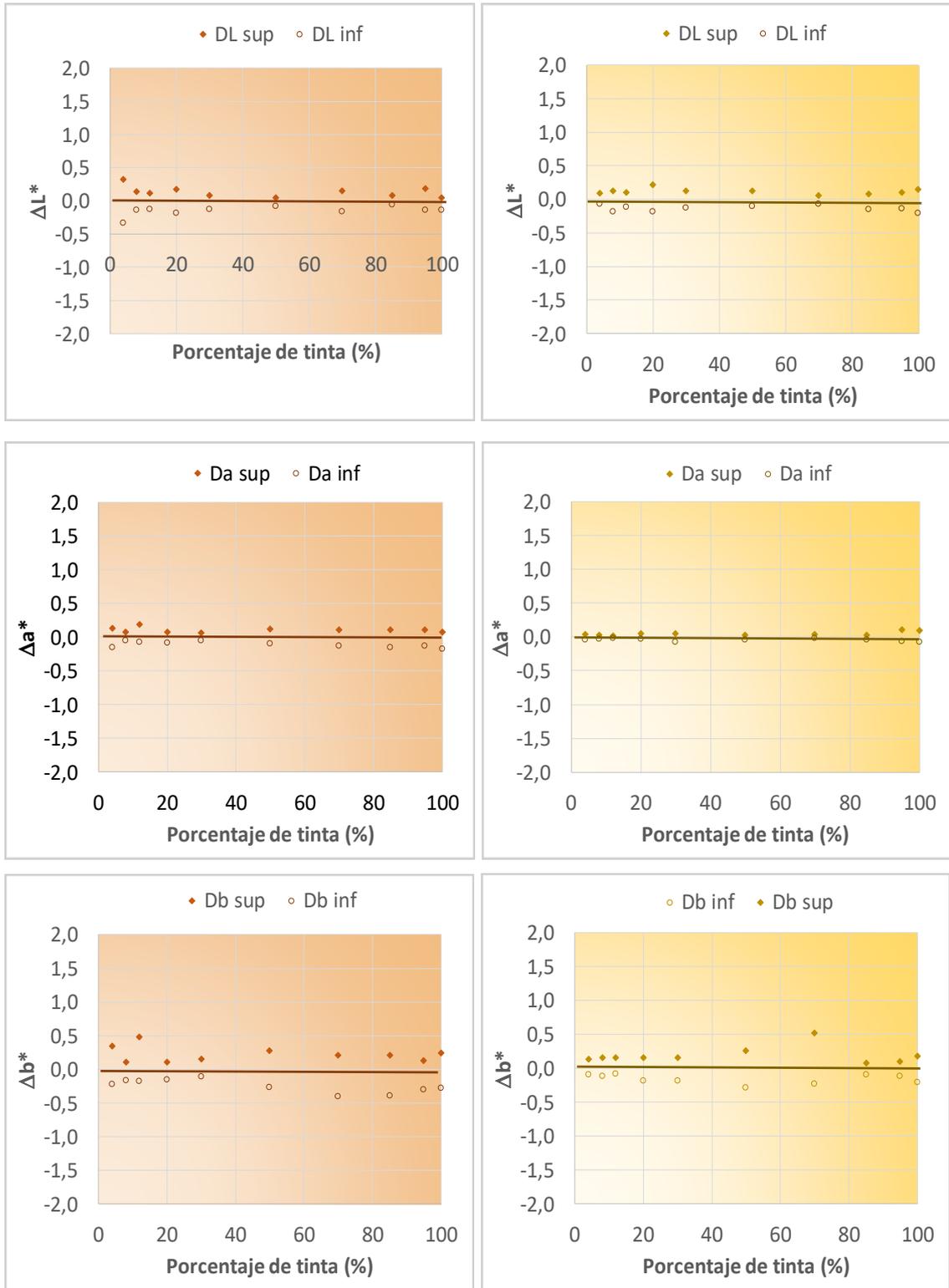


Figura 15. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos respecto al valor promedio de cinco medidas de color para los distintos porcentajes de las tintas marrón y amarilla aplicados sobre las piezas impresas.

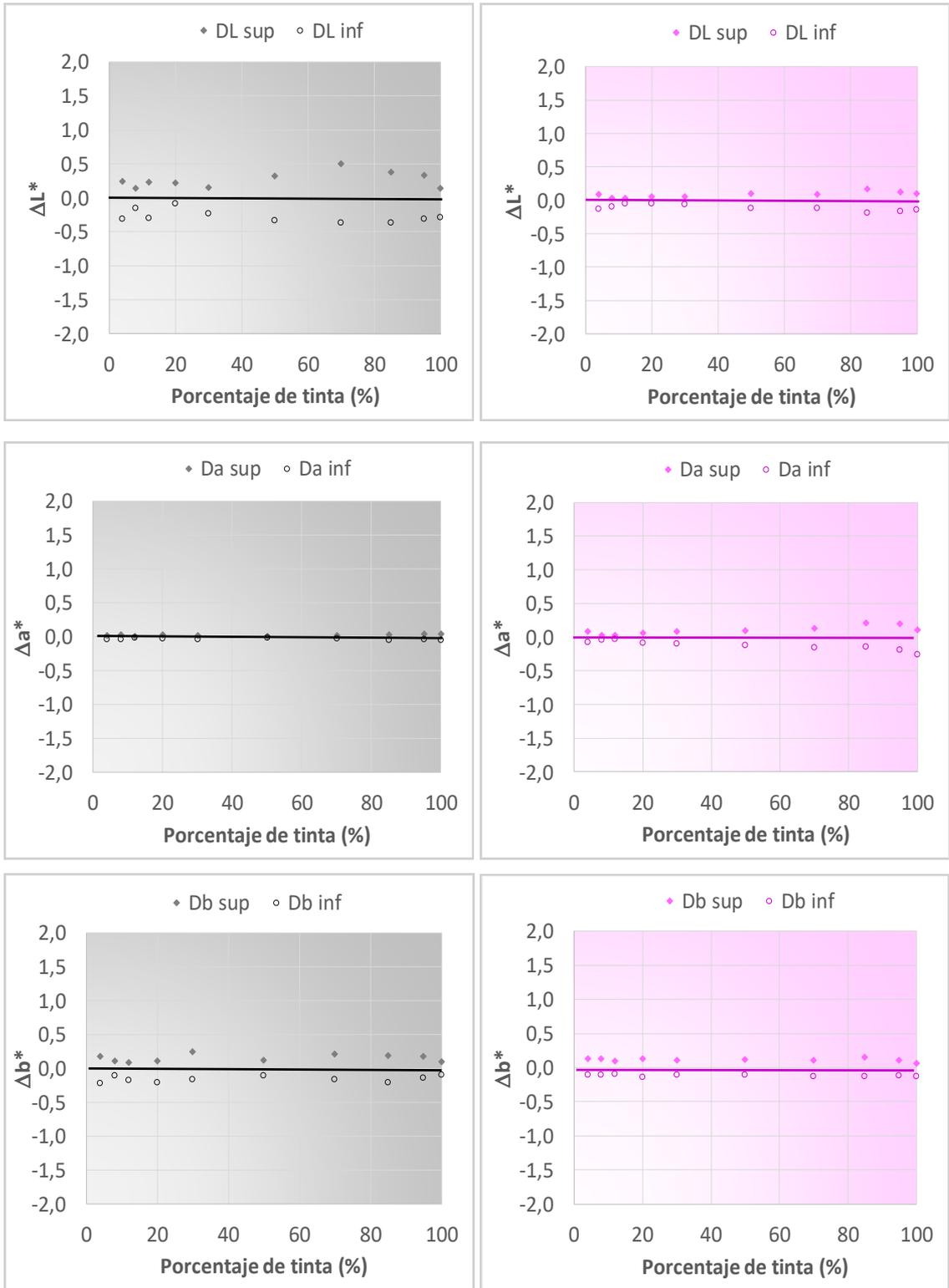


Figura 16. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos respecto al valor promedio de cinco medidas de color para los distintos porcentajes de las tintas negra y rosa aplicados sobre las piezas impresas.

Con el fin de evaluar la variabilidad de las medidas asociada al instrumento de medida, se calcularon las diferencias de color (ΔE) obtenidas entre cada una de las medidas de los parches impresos y el valor promedio de todas ellas, según la ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_m^*)^2 + (a^* - a_m^*)^2 + (b^* - b_m^*)^2}$$

En la Tabla 22 se indica el ΔE máximo obtenido para cada tinta considerando todos los parches impresos de la misma. Se observa que las tintas en las que se produce una mayor diferencia de color son las tintas amarilla, marrón y negra.

Tabla 22. ΔE máximo obtenido en las 5 medidas de color realizadas sobre una pieza (A) respecto al valor promedio STD.

Color	ΔE_{MAX}
Azul	0,3
Amarillo	0,5
Marrón	0,5
Negro	0,5
Rosa	0,3

2.1.2. Reproducibilidad del método

Una vez estudiada la variabilidad asociada al instrumento de medida se llevó a cabo un estudio de la reproducibilidad del método estándar de impresión y caracterización del color. Para ello, se prepararon cinco piezas (A, B, C, D y F) con distintas moliendas y aplicaciones de esmalte y se decoraron mediante ink-jet en las condiciones estándar en diferentes impresiones. Finalmente, las piezas decoradas se cocieron siguiendo el ciclo térmico indicado en la tarea anterior. Este flujo de trabajo simula la producción de diferentes lotes de un mismo modelo en una línea industrial.

Las piezas A, B, C, D y F se caracterizaron determinando el color de los parches impresos en cada una de ellas. A partir de los resultados obtenidos se calculó las diferencias entre las coordenadas cromáticas (L^* , a^* , b^*) de cada pieza y las obtenidas como valor promedio estándar en el apartado anterior (L_m^* , a_m^* , b_m^*). En la Figura 17 a Figura 19 se ha representado las máximas diferencias obtenidas para cada parche impreso. En este caso, los valores obtenidos son considerablemente superiores a los determinados en el estudio de repetibilidad del ensayo.

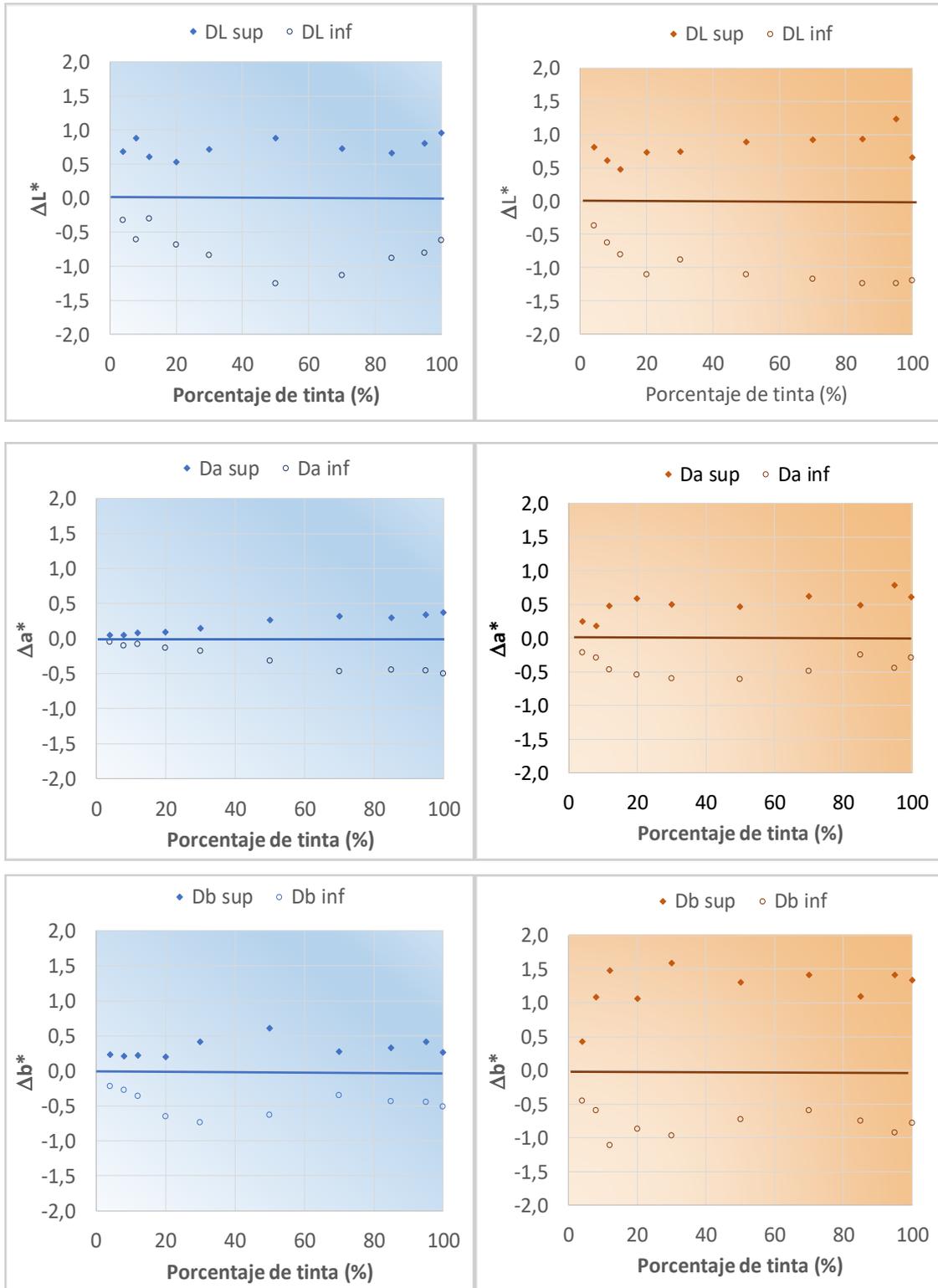


Figura 17. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos entre el color de las piezas A, B, C, D y F respecto al valor promedio estándar para los distintos porcentajes de las tintas azul y marrón aplicados.

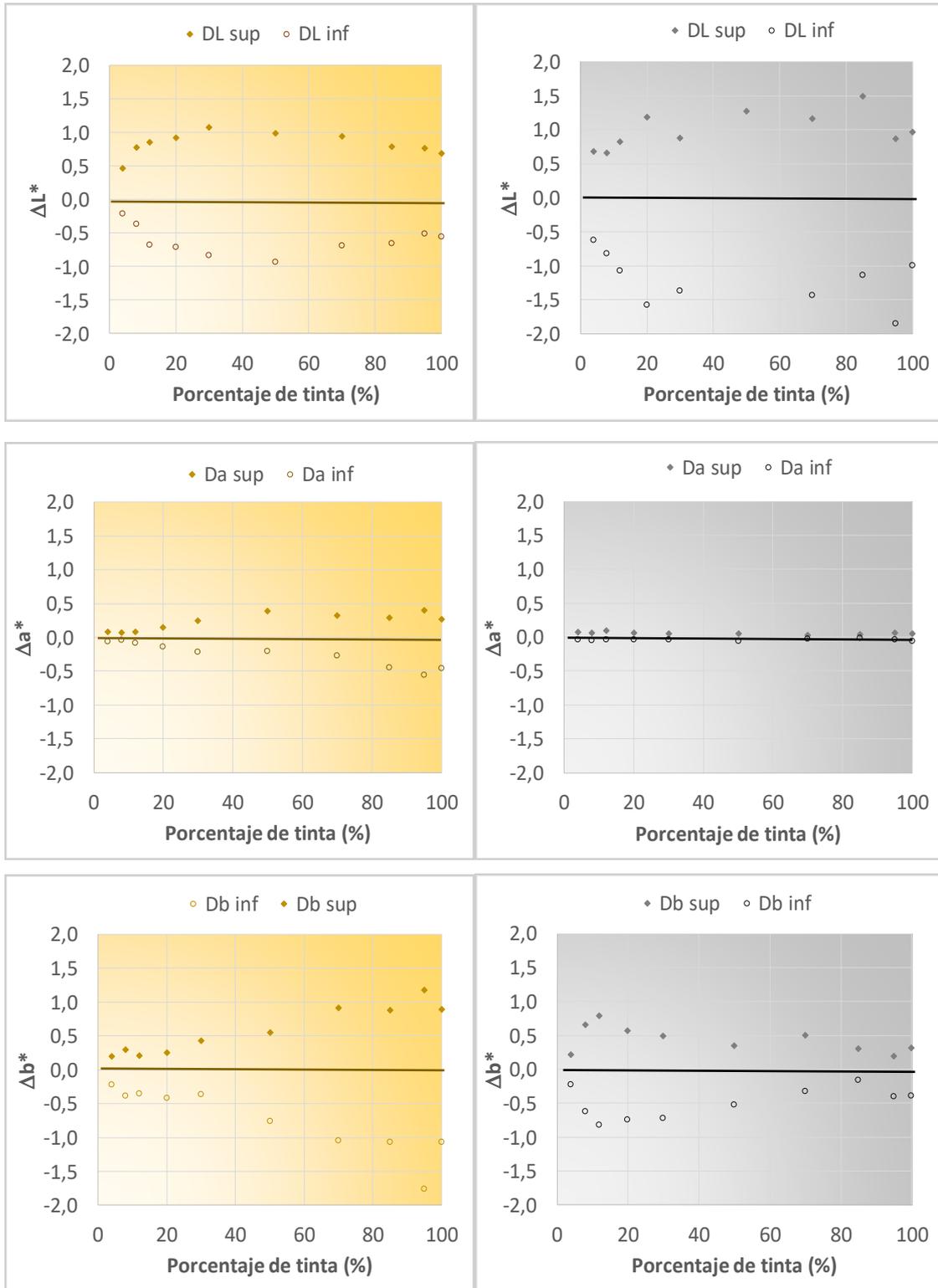


Figura 18. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos entre el color de las piezas A, B, C, D y F respecto al valor promedio estándar para los distintos porcentajes de las tintas amarilla y negra aplicados.

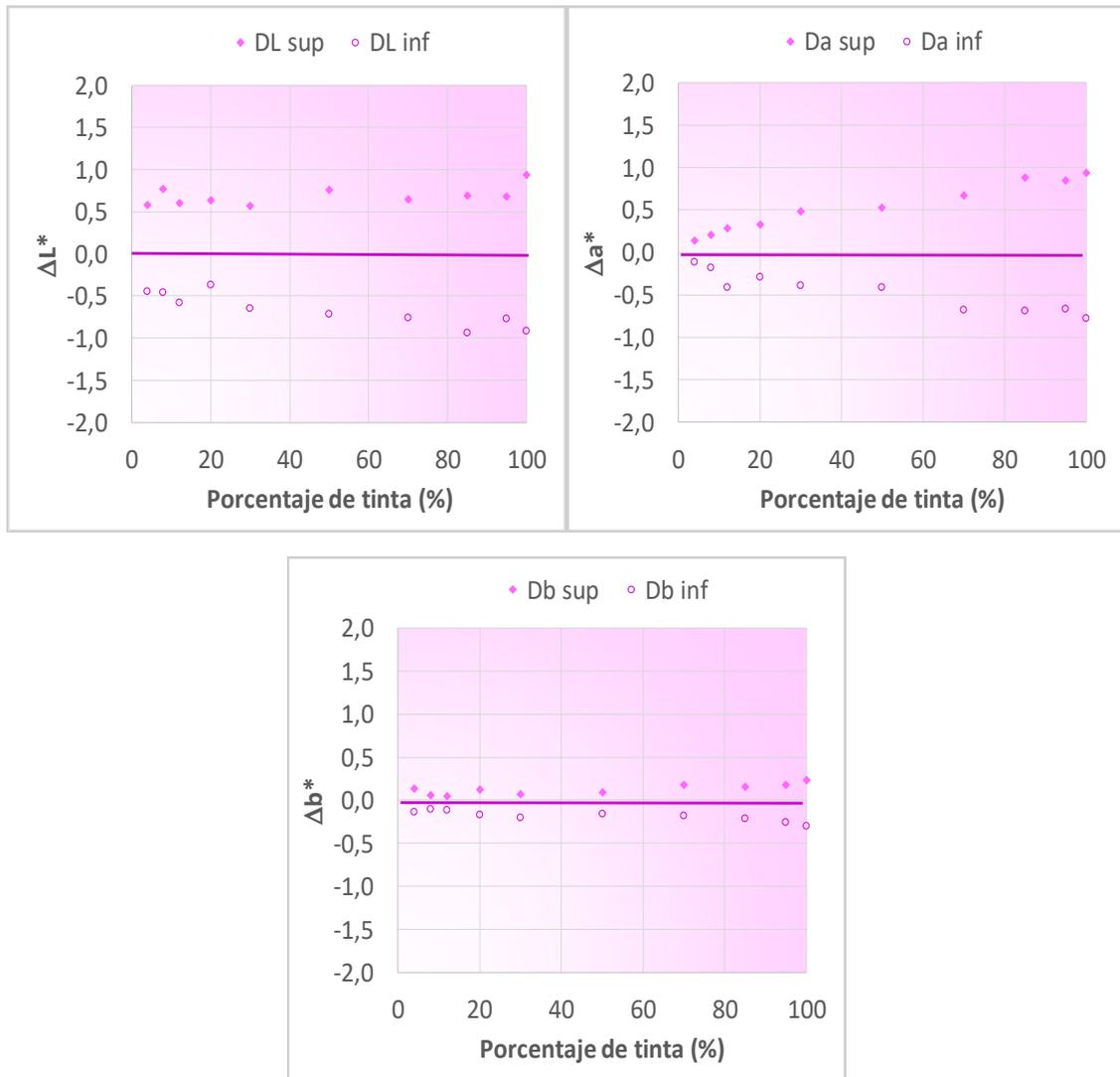


Figura 19. ΔL , Δa^* y Δb^* superior e inferior obtenidos entre el color de las piezas A, B, C, D y F respecto al valor promedio estándar para los distintos porcentajes de la tinta rosa aplicados.

Con el fin de determinar las diferencias de color para cada parche impreso se calculó el parámetro ΔE , de cada pieza medida respecto al valor promedio estándar según la ecuación indicada en el punto anterior.

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_m^*)^2 + (a^* - a_m^*)^2 + (b^* - b_m^*)^2}$$

En la Tabla 23 se indica el ΔE máximo obtenido para cada tinta considerando todos los parches impresos de la misma, en las cinco piezas caracterizadas. Se observa que, de nuevo las tintas en las que se produce una mayor diferencia de color son la amarilla, marrón y negra,.

Tabla 23. ΔE máximo obtenido entre el color de las piezas A, B, C, D y F respecto al valor promedio estándar.

Color	ΔE_{MAX}
Azul	1,3
Marrón	1,7
Amarillo	1,9
Negro	2,0
Rosa	1,3

2.2. Estudio de la definición de punto

El estudio de la definición de punto se realizó con el objetivo de evaluar, si existía una relación entre la extensión y penetración de la tinta en el sustrato esmaltado y las diferencias obtenidas en la determinación del color. Las piezas seleccionadas para el estudio fueron aquellas que mayores diferencias de color ΔE habían presentado entre sí (1A y 1 F), realizándose las medias sobre los parches de la tinta negra que es la que da lugar a un ΔE_{MAX} más elevado

La puesta a punto del método se realizó con un microscopio estereoscópico. En primer lugar, se tomó una imagen de la superficie cada uno de los parches impresos de la pieza. Las medidas del tamaño de los puntos impresos se efectuaron con un programa de análisis de imagen. Para ello, se seleccionó como descriptor el área de cada cuerpo. Este parámetro determina el número total de píxeles contenidos en el interior de la sección del punto, multiplicado por el área de un píxel previamente calibrado. (Área = número de píxeles \times área de un píxel). A partir de estos valores, para cada punto se determinó el diámetro del círculo equivalente, es decir, el diámetro de un círculo que tiene el mismo área que el cuerpo medido: $D.c.eq=(4 \cdot \text{Área}/\pi)^{1/2}$. Con estos datos, se efectuaron representaciones del porcentaje del área total de puntos que tienen un diámetro de círculo equivalente inferior a d_i (área acumulada, %). Además, se representó el porcentaje en área que corresponde a los puntos de diámetro comprendido entre D_{i+1} y D_i (frecuencia).

En la Figura 20 se muestra la imagen obtenida con el microscopio estereoscópico de los parches impresos con la tinta negra sobre la pieza 1A.

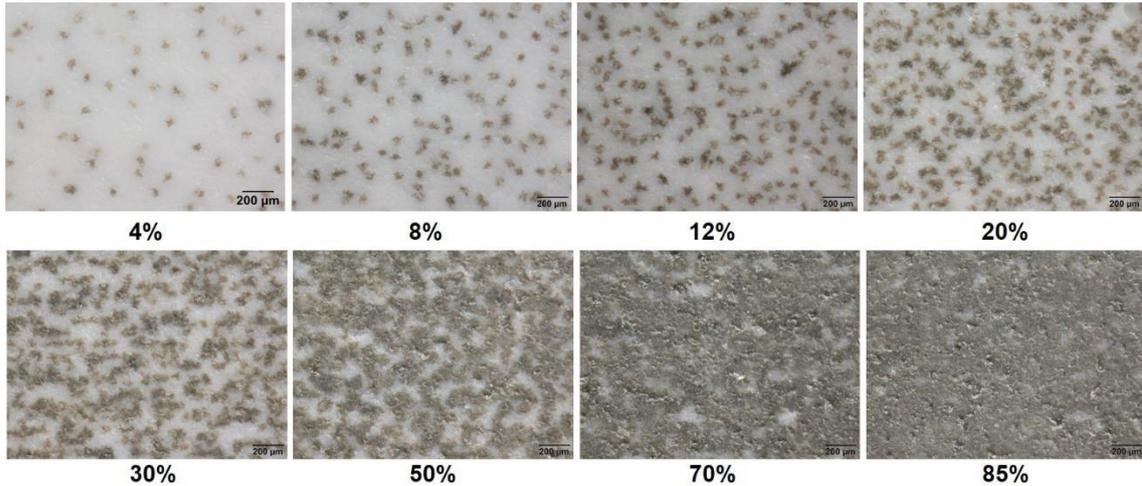


Figura 20. Imagen obtenida con microscopio óptico de los parches impresos con la tinta negra sobre la pieza 1A cocida a 1190°C.

En la Figura 21 se ha representado la variación del área ocupada para cada porcentaje de tinta aplicado sobre las piezas 1A y 1F. Puede observarse que las mayores diferencias en el área ocupada se obtienen para los porcentajes intermedios de tinta, resultando más próximos los valores en los extremos de la gráfica para muy poca o mucha tinta depositada.

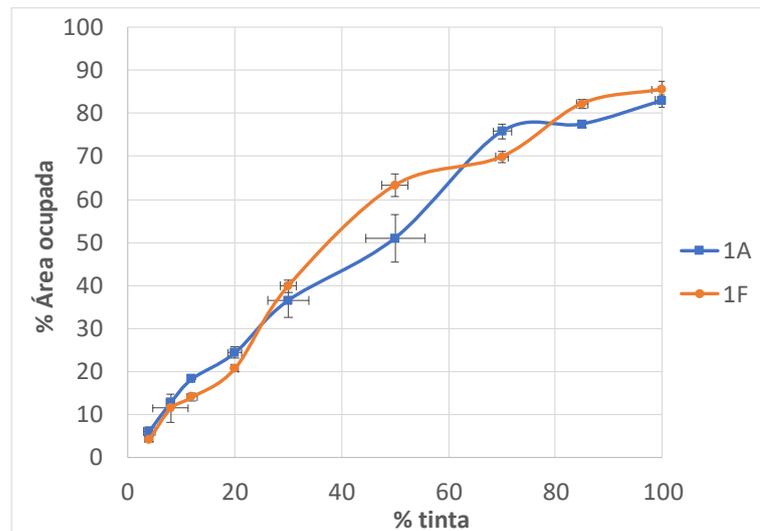


Figura 21. Área ocupada (%) para cada porcentaje de tinta aplicado sobre las piezas 1A y 1F cocidas a 1190°C.