

Influence of kaolin in inkjet printing on glaze

Cédric Poilly - Imerys (France)

Influenza del caolino nella stampa digitale su smalto

Inkjet tile decoration is becoming increasingly widely adopted in the ceramic tile industry worldwide.

Most attention is focused on the development of machines, printheads and pigments or ink systems.

We have all used paper printers in the office or at home and know that the quality of the paper is critical for the final print results in terms of resolution, colour development and durability.

The characteristics of paper whiteness, gloss, opacity and print quality are determined by one of its component: kaolin. As a leading industrial mineral supplier, Imerys has extensive expertise in the fields of kaolin applications, including paper and ceramics.

The Imerys paper laboratory based in Cornwall, UK, has made a major contribution to expanding the scope of these studies.

In the tile industry, the glaze (or engobe) layer on which the inks are deposited is the equivalent of our blank sheet of paper. It is of the utmost importance for the quality of printing. Although kaolin is not a major component of the glaze in weight (around 10%), its contribution to the fine particle fraction (30% to 60% of particles below 2 μm) has an impact on the final result (fig. 1).

Experimental procedure

30 commercial kaolin references were analysed and tested in this study to identify parameters which influence the printing behaviour or the printed results before and after firing.

Mineralogy, particle size distribution and particle shape of kaolins from various mines were determined to cover the whole range of possible kaolins.

Glaze slips were prepared in fast ball mills with alumina grinding media to obtain a 1.5% residue at 45 μm with:

- 90 wt % Opaque Frit
- 10 wt % Kaolin
- 0.3 wt % Addition Car-

La decorazione digitale delle piastrelle si sta rapidamente diffondendo nell'industria ceramica a livello globale, dove gran parte dell'attenzione e della ricerca è rivolta allo sviluppo di stampanti, testine di stampa e pigmenti o inchiostri.

È capitato a tutti di usare una stampante in ufficio o a casa; sappiamo quindi che la qualità finale della stampa (in termini di risoluzione, sviluppo del colore e durata) dipende in gran parte anche dalla carta. La sua gradazione di bianco, la lucentezza o l'opacità, da cui il risultato finale di stampa, dipendono tutte da un elemento: il caolino. Imerys, azienda leader nella fornitura di minerali industriali, ha accumulato una notevole esperienza nel campo delle applicazioni del caolino in svariati settori, inclusi quello della carta e della ceramica. Proprio il laboratorio Imerys dedicato alla carta, in Cornovaglia (Regno Unito), ha contribuito in maniera significativa ad approfondire questo studio. Nel settore delle piastrelle, lo strato di smalto (o engobio) su cui applicare l'inchiostro è il nostro foglio bianco di carta, e costituisce un elemento chiave per la qualità finale della stampa. Sebbene il caolino non sia uno dei componenti principali dello smalto in termini di peso (circa il 10%), il suo apporto alla frazione di particella fine (dal 30 al 60% delle particelle al di sotto dei 2 μm) è molto importante per il risultato finale (fig. 1).

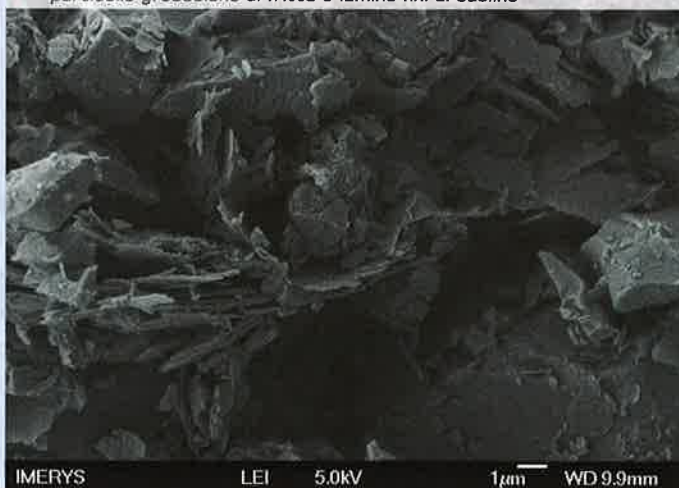
Procedimento sperimentale

In questo studio sono stati analizzati e testati 30 tipi di caolino per individuare i parametri che influenzano il comportamento o il risultato della stampa prima e dopo la cottura.

Per coprire la più ampia gamma possibile di caolini sono state esaminate composizioni mineralogica, granulometria e forma delle particelle di campioni provenienti da diverse cave.

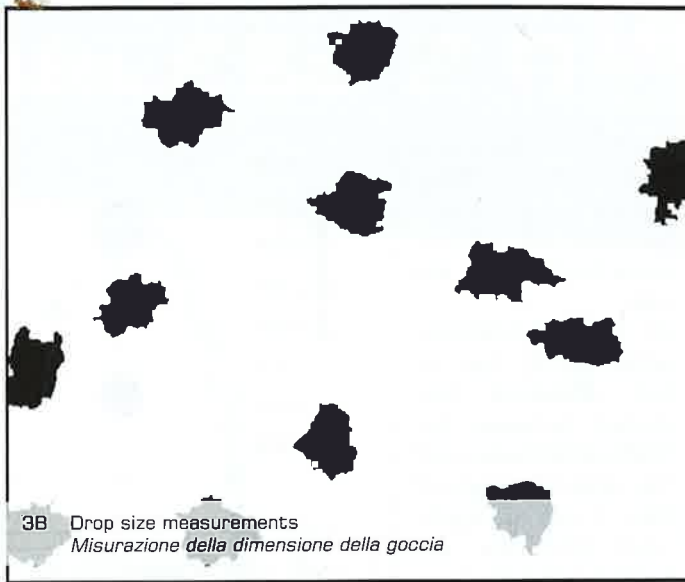
Gli smalti sono stati preparati utilizzando mulini a sfera ad alta velocità con corpi macinanti in allumina per ottenere un residuo dell'1,5% a 45 μm ; essi sono composti, in per-

1. SEM image of a glaze layer showing coarse frit particles and fine kaolin sheets / Immagine SEM di uno strato di smalto che mostra particelle grossolane di fritta e lamine fini di caolino





3A. Drop size measurements
Misurazione della dimensione della goccia



3B. Drop size measurements
Misurazione della dimensione della goccia

boxymethyl Cellulose (CMC)

- 0.3 wt % Addition Sodium Tripolyphosphate (STPP) and water to obtain a slip density of 1760 g.l-1.

Glaze layers were applied at constant speed with a 600 μm opening applicator on a previously applied engobe layer on top of a red body tile. Six inks were printed in greyscales (from 10 to 100% coverage) using an EFI-Cretaprint printer. The tiles were fired at 1080°C for 55 minutes in an electrical laboratory kiln.

Results: Drop size measurements

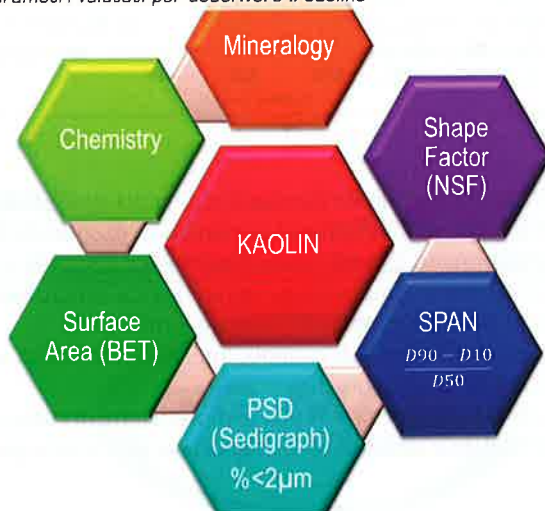
For black and brown inks, drop size was measured before and after firing. For other colours, this measurement was not possible as some pigments (blue, pink, yellow) are partially dissolved in the glaze layer after firing.

The amount of kaolin in the glaze substrate plays an important role: as the kaolin content is increased, the average dot area before firing also increases. Kaolin thus helps to spread the drops on the surface. Additionally, ink drops tend to spread more on the surface when the kaolin particles are platier (high shape factor).

After firing, the drop shrinkage decreases with increasing kaolin percentage. Also, when the kaolin is changed, the low pigment concentration areas tend to disappear (dissolve) during firing. Imerys researchers' hypothesis is that the alumina content in the kaolin tends to reduce fusibility and increase the glass phase viscosity during melting, hence helping to protect the pigment from being dissolved too soon.

The initial particle size distribution (i.e. fineness) of the kaolin used was also an important factor. Several kaolin references from Imerys Rio Capim Caulim plant in Pará (Brazil) were compared. They have the same mineralogy and chemical analysis but are processed in such a way as to obtain a variety of particle size distribution curves.

2. Parameters measured to describe kaolin
Parametri valutati per descrivere il caolino



centuale sul peso totale, da:

- 90% di fritta opaca
- 10% di caolino
- 0,3% di aggiunta di Carbosimetilcellulosa (CMC)
- 0,3% di aggiunta di Tripolifosfato di sodio (STPP)

e acqua per ottenere una densità della barbotina pari a 1760 g.l-1.

Utilizzando un applicatore con apertura pari a 600 μm sono stati applicati, a velocità costante, strati di smalto su uno strato di engobio precedentemente applicato su una piastrella in pasta rossa. In seguito sono stati depositi sei inchiostri digitali in scala di grigio (con copertura dal 10 al 100%) utilizzando una stampante EFI-Cretaprint. Infine, le piastrelle sono state cotte a 1080 °C per 55 minuti in un forno elettrico da laboratorio.

I risultati: Misurazione della dimensione della goccia

Per inchiostri neri e marroni la dimensione della goccia è stata misurata prima e dopo la cottura, mentre per inchiostri di altri colori la misurazione non è stata possibile in quanto alcuni pigmenti (blu, rosa, giallo) si disciolgono parzialmente nello strato di smalto durante la cottura.

La quantità di caolino presente nello strato di smalto gioca un ruolo fondamentale: al suo aumentare, infatti, cresce anche la superficie media del punto prima della cottura. Se ne deduce che il caolino favorisce la stesura della goccia sulla superficie. Inoltre le gocce di inchiostro tendono a spandersi maggiormente sulla superficie quando le particelle di caolino presentano una forma più lamellare. Dopo la cottura, la contrazione della goccia diminuisce all'aumentare della percentuale di caolino. Inoltre, quando si cambia caolino, le aree a bassa concentrazione di pigmenti tendono a sparire (o dissolversi) in fase di cottura. L'ipotesi dei ricercatori Imerys è che l'allumina contenuta nel

In fig. 5 it can be seen that the fine fraction below 2 microns has an effect on the size of black and brown ink dots: the finer the kaolin, the larger the dots become, with an optimum for CR Super kaolin.

At the macroscopic scale (fig. 6), the colour difference measured between the 100% printed area and the white background also shows a significant difference: CR Super kaolin enhances ink development and colours are more vivid than with the other kaolins.

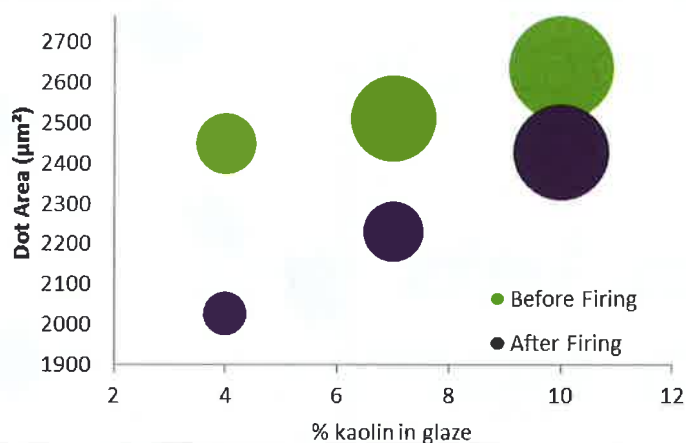
The data measured at the microscopic scale (i.e. regarding dots) are related to the data measured at the macroscopic scale (i.e. colour). For example, the colour strength of each ink is related to the average drop size measured.

Conclusions

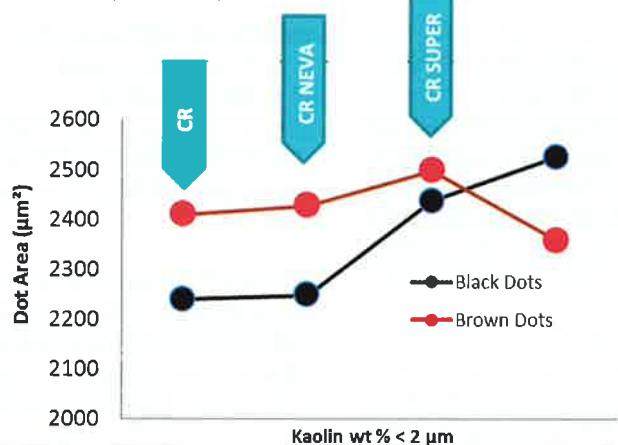
Kaolin is a major component and driver in inkjet printing on glaze substrates. In addition to the parameters required for a good glaze kaolin, the particle shape and size contribute to the way ink spreads and penetrates on the unfired glaze surface. To some extent, the kaolin mineralogy influences pigment dissolution during the glaze firing stage.

Among its kaolin products, Imerys Ceramics has selected the ones with the best ink development. The ongoing work focuses on understanding how additional processes can help control and develop suitable properties and improve the printing process.

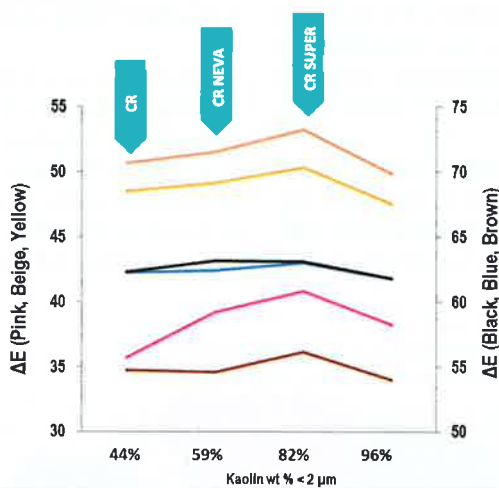
4. Dot area before and after firing for increasing kaolin percentage in glaze
Superficie del punto prima e dopo la cottura per percentuali sempre maggiori di caolino nello smalto



5. Influence of glaze kaolin PSD on average ink dot area
Influenza della distribuzione granulometrica del caolino da smalto su valori medi della superficie dei punti di inchiostro



6. Influence of the glaze kaolin PSD on ink development
Influenza della distribuzione granulometrica del caolino da smalto sullo sviluppo dell'inchiostro.



caolino fa abbassare il punto di fusione e aumentare la viscosità della fase vetroso durante la fusione, facendo in modo che il pigmento non si scioglia troppo presto.

Anche la distribuzione granulometrica iniziale (finezza) del caolino utilizzato è risultata essere un elemento importante. Sono stati confrontati parecchi tipi di caolino provenienti dall'impianto Imerys Rio Capim Caulim nel Pará, in Brasile. Essi hanno la stessa mineralogia e composizione chimica ma sono trattati in modo da ottenere una serie di curve di distribuzione granulometrica.

Come mostrato in figura 5, la frazione fine inferiore ai 2 micron influisce sulla dimensione dei punti di inchiostro nero e marrone: più le particelle di caolino sono sottili, maggiori risultano i punti d'inchiostro, con un valore ottimale per il caolino CR Super.

Su scala macroscopica (fig. 6), anche la differenza di colore rilevata tra la totalità dell'area stampata e lo sfondo bianco evidenzia una differenza significativa: il caolino CR Super favorisce lo sviluppo dell'inchiostro e i colori risultano più vividi e intensi rispetto ad altri caolini.

I dati rilevati su scala microscopica (relativi ai punti) sono correlati a quelli rilevati su scala macroscopica (relativi ai colori).

Per esempio, la resa colorimetrica per ciascun inchiostro dipende dalla grandezza media misurata della goccia.

Conclusioni

Il caolino è un componente fondamentale nella stampa digitale su superfici smaltate.

Tra i principali parametri richiesti per un buon caolino da smalto, forma e dimensione della particella condizionano il modo in cui l'inchiostro si stende e penetra nella superficie smaltata prima della cottura. La composizione mineralogica del caolino, invece, influenza in una certa misura la dissoluzione del pigmento in fase di cottura.

Tra i suoi prodotti a base di caolino, Imerys Ceramics ha selezionato quelli che garantiscono il miglior sviluppo dell'inchiostro.

La ricerca in corso si focalizza sulla comprensione di come un ulteriore procedimento possa aiutare a controllare e sviluppare le migliori caratteristiche per ottimizzare il processo di stampa.