

MÁS ALLÁ DE LA DECORACIÓN CROMÁTICA MEDIANTE TECNOLOGÍA INKJET

V. Lázaro, A. Mateu, Y. Reig, A. Breva

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC).

Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE).

Universitat Jaume I. Castellón. España.



1. INTRODUCCIÓN

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.

2. LA TECNOLOGÍA DE IMPRESIÓN POR CHORRO DE TINTA

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 o sustrato y la parte de la tecnología encargada de la impresión. Atendiendo al mecanismo físico utilizado en el proceso de deposición, se puede diferenciar entre dos tipos de tecnología: chorro de tinta continuo y chorro de tinta bajo demanda.



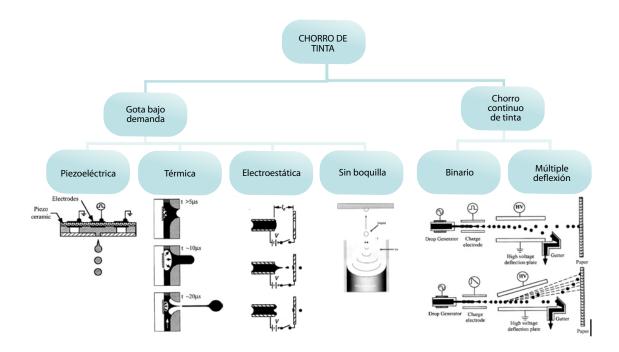


Figura 1. Clasificación de las tecnologías de impresión por chorro de tinta Fuente: LE H.P, 1998; Hohemberger, 2002; Hosokawa, 2007)

Los materiales empleados suelen ser suspensiones o disoluciones con agentes colorantes y una serie de sustancias que proporcionan un medio adecuado para evitar la precipitación, facilitar el transporte y su fijación en el soporte, entre otras particularidades. La composición de este medio varía en función del campo de aplicación, siendo agua, aceite (glicoles de cadena larga y/o hidrocarburos) u otros disolventes como alcoholes, glicoles o lactatos.

Por ejemplo, las tintas empleadas tradicionalmente en el sector de las artes gráficas presentan una extensa gama de colores, con un brillo e intensidad excepcional. Sin embargo, cuando son expuestas a los efectos de la luz solar, se degradan en un corto periodo de tiempo, provocando el desvanecimiento de los colores y una importante pérdida de la calidad cromática del trabajo inicial. Sin embargo, en el sector cerámico, el uso de suspensiones inorgánicas (tintas pigmentadas) permite la cocción a altas temperaturas, obteniendo en dichas condiciones su máximo rendimiento, para mantenerlo posteriormente invariable independientemente de su exposición o no a la luz solar.

En la actualidad, el uso de impresoras a nivel doméstico es común, siempre enfocada a la reproducción de imágenes y documentos. Del mismo modo ocurre en su uso industrial, tanto en el sector cerámico como en la mayoría de sectores.

3. OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN DEL ESTUDIO

Sin embargo, la impresión de chorro de tinta presenta una serie de singularidades que la hacen única. Es un sistema gestionado por electrónica, que funciona



de forma digital y que no entra en contacto con el soporte sobre el que deposita la tinta. Además, no necesita de soporte físico (pantallas, rodillos, etc.) para transferir una imagen concreta, permitiendo realizar piezas decoradas con innumerables combinaciones y diseños hasta el punto de no tener dos iguales.

Por todo ello, es cuestión de tiempo el que se pueda ver cómo se incrementa el uso de la tecnología de chorro de tinta a usos que van más allá de la actual decoración cromática. Valga como ejemplo las últimas novedades presentadas en la última edición de la feria de CEVISAMA (2011) por diferentes empresas del sector. Concretamente, se pudo ver prototipos cerámicos los cuales habían sido esmaltados (engobe y esmalte) mediante técnicas de chorro de tinta. También pudo verse acabados finales obtenidos mediante chorro de tinta en los que se pretendía dotar a la pieza de determinadas propiedades mecánicas mejoradas, entre otros efectos.

Los radicales avances en la electrónica (mejora de velocidades, cabezales, etc.), unido al intenso trabajo en busca de innovaciones que caracteriza al sector cerámico español, hace pensar que las innovaciones, como las comentadas en el párrafo anterior, se van a convertir en una constante que desembocará en un gran número de aplicaciones novedosas sobre cerámica impensables hasta la actualidad.

Es también necesario tener en cuenta el papel que ha tenido en los últimos años los avances en Nanotecnología. Su desarrollo ha permitido la posibilidad de trabajar con un gran número de materiales hasta ahora imposibles de depositar por esta técnica.

En cuanto a las empresas del sector cerámico que se ven directamente involucradas en todos estos desarrollos, en un primer término se encuentran las empresas de maquinaria cerámica, pero también implica a las empresas suministradoras de materia prima por ser los potenciales fabricantes los consumibles, y las empresas fabricantes de pavimentos y revestimientos cerámicos como los principales beneficiarios y sufridores de la tecnología y sus tintas.

A raíz del primer estudio sobre decoración cerámica mediante tecnología de chorro de tinta realizado por ITC (editado en el año 2010) y de las múltiples novedades y avances presentados por las empresas (tanto en tecnología como en materiales), se apreció de forma muy clara el papel de liderazgo mundial que la industria española había alcanzado en el desarrollo de esta tecnología.

En este punto, y con el objetivo de apoyar y reforzar dicho liderazgo, se creyó de gran utilidad el investigar qué posibilidades adicionales a la decoración (reales y potenciales) podrían ser materializadas con la ayuda de esta tecnología y los consumibles o tintas adecuados.

El presente estudio tan solo pretende ayudar e incentivar a las empresas de este sector en la búsqueda de estas nuevas soluciones, o a intuir de forma creativa soluciones que vayan más allá de lo aquí escrito.



4. LA IMPRESIÓN FUNCIONAL

A la hora de emprender el presente estudio se ha centrado la búsqueda de información a la aplicación de la tecnología inkjet para usos diferentes al decorativo, y focalizado a la impresión funcional, entendiendo como tal la deposición de cualquier material con el fin de dotar al substrato sobre el que se deposita de una funcionalidad nueva o mejorar sus propiedades de una forma importante como para ser aplicable con un nuevo fin o funcionalidad.

Más concretamente, se ha contemplado dentro del presente estudio tanto la deposición de materiales que poseen funcionalidad en si mismos (conocido como impresión funcional o functional printing) como la deposición de uno o varios materiales para generar un componente electrónico (conocido como electrónica impresa o printed electronics).

La electrónica impresa es uno de los sectores más prometedores ya que viene a sustituir a la electrónica tradicional y, lo que es más importante, a ampliar en gran medida el número de aplicaciones en este campo. Las grandes ventajas de la electrónica impresa son sus bajos costes, la posibilidad de aplicarse sobre superficies flexibles, poder trabajar sobre soportes de mayores dimensiones, sencillez de aplicación, etc.

En la actualidad son múltiples las aplicaciones que ya existen en el mercado. Su corta vida comercial hace que las cifras económicas todavía no sean muy elevadas pero las previsiones a medio plazo son espectaculares. Se espera en tan solo una década (2009-2019) crecimientos en cifra de negocio cercanos al 2000 % en aplicaciones como son los OLED, fotovoltaica, sensores, etc.).

Dentro de la electrónica impresa, son los dispositivos electrónicos basados en materiales orgánicos los que han despertado un mayor interés en la comunidad científica. Fruto de ello son las múltiples aplicaciones que ya comienzan a comercializarse. En la siguiente gráfica se muestra el Roadmap elaborado por la "Organic Electronics Association", en el cual se muestra la previsión de futuras aplicaciones (en el corto, medio y largo plazo) para una serie de campos o sectores.

© OE-A 2009

Today, Short term

2009-2012



Consumer and first off-grid Grid-connected Off-grid power, Organic Photovoltaic building integration power generation applications High resolution colour Electronic wallpaper, Flexible Display Price labels, e-readers rollable OLED TVs e-readers, e-posters Flexible lighting elements Small lamps, design and Light tiles, technical and OLED / EL Lighting decorative applications architectural lighting Logistics and Item level tagging, Brand protection, Printed RFID e-ticketing automation EPC, identification High end Brand protection, Printed Memory Electronics, multimedia brand protection. identification, games advanced games Photodiode, temperature, Potentiometric Intelligent sensor, Organic Sensor pressure, chemical embedded systems sensor array Low capacity, Higher capacity, Direct integration into Flexible Battery continuous use discontinuous use packages, systems antalla completa 🔻 Greeting cards, Intelligent tickets, initial Smart Objects Cerrar pantalla completa ging animated logos smart packaging Clothing integrated Clothing integrated Fuel cells, **Smart Textiles** keypads, sensors, light displays, photovoltaics fiber integrated sensors effects

OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics Applications

Figura 2. Roadmap de las aplicaciones de la electrónica orgánica impresa Fuente: Organic Electronics Association

Medium term

2012-2017

Long term

Aunque la electrónica impresa ha estado hasta ahora más relacionada con el uso de materiales orgánicos, cada vez son más los materiales inorgánicos estudiados y utilizados en busca de una mejora de propiedades o comportamientos que no pueden obtenerse mediante los materiales orgánicos. Es el caso del uso de nanopartículas metálicas en temas de conductividad, semiconductores basados en óxido de zinc (mayor estabilidad y duración) y otras muchas aplicaciones que posteriormente se comentan.

Además de todas estas aplicaciones comentadas se ha tenido en cuenta en el presente estudio, tal y como se ha nombrado al principio del presente apartado, otro conjunto de materiales que son los que poseen funcionalidad por si mismos. La ventaja de aplicarlos mediante tecnología inkjet vendrá dada por las ventajas que aporta el propio proceso, como es una aplicación selectiva, personalizada, con un consumo muy bajo, sobre superficies con relieve, etc.



5. DIFERENTES MATERIALES Y APLICACIONES PARA IMPRESIÓN FUNCIONAL

En este apartado se describe una serie de materiales que se ha considerado de interés por sus diferentes aplicaciones funcionales y la posibilidad de ser aplicados por tecnología inkjet.

5.1. Tintas metálicas

Es el grupo de materiales sobre el que mayor volumen de literatura existe debido al gran número de personas que se dedican a investigar sus múltiples posibilidades. Actualmente las tintas más conocidas y utilizadas en electrónica impresa son las nanotintas de plata. La razón es su elevadísima conductividad, además de la posibilidad de ser aplicada mediante tecnología inkjet.

La plata, además de presentar excelentes valores de conductividad, es un material muy estable a la oxidación, presentando también su óxido valores de conductividad muy aceptables, afectando en menor medida a las propiedades conductoras del material con el tiempo, al contrario de lo que ocurre con otros metales más económicos como el cobre o el aluminio. Se trata de tintas de elevado coste, aunque este inconveniente se minimiza por el reducido volumen de material depositado gracias a su aplicación mediante tecnología inkjet.

Algunas de las empresas que han desarrollado tintas conductoras para la elaboración de circuitos impresos u otros dispositivos, aunque no necesariamente para inkjet, son DuPont Microcircuit Materials¹ y Xerox ("Silver Bullet" ink)². En 2009 la compañía Xerox dio a conocer un tipo de tinta conductora de plata capaz de integrar circuitos impresos de manera sencilla sobre telas y prendas de ropa debido a su baja temperatura de fusión (140 °C). DuPont por su parte, lanzó en 2010 sus nuevas tintas DuPont 7723 y 9169, evolución de su serie de tintas conductoras 5033, ya lanzadas en el año 2005.

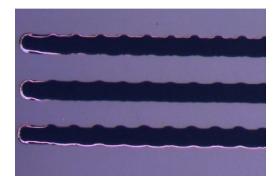


Figura 3. Tinta de plata. Cima Nanotech Fuente: Microfab

Actualmente ya es posible adquirir de forma comercial nanotintas de plata, oro y otros metales (Advanced Nano Products Co., UT Dots, Inc.), al igual que exis-

^{1.} http://www.gruponeva.es/blog/noticia/3790/dupont-7723-y-9169-nuevas-tintas-conductoras-de-plata-para-pantallas-tactiles-y-dispositivos-oled.html

^{2.} http://www.xerox.com/innovation/news-stories/silverbullet/enus.html



te un gran número de grupos de investigación que siguen su actividad centrada en el desarrollo y síntesis de nanopartículas de plata para fabricación de tintas inkjet como es el caso de Kosmala y su grupo de investigación, en la Universidad de Cranfield (UK), cuyo trabajo "Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing" ha sido publicado recientemente en la revista Materials Chemistry and Physics (June 2011).

En cuanto a su aplicación funcional se centra principalmente en la electrónica impresa con un gran número de aplicaciones específicas (OLED, RFID, pantallas, etc.), sin descuidar en el caso de la plata sus demostradas propiedades bactericidas³.

Sin embargo, la plata o el oro no son los únicos metales empleados en la elaboración de tintas conductoras. Como alternativa a estos materiales de alto coste ya hay empresas en este campo que han desarrollado y ofrecen nanotintas conductoras de aluminio, cobre o níquel. Ejemplo de ello es Applied Nanotech Inc., cuya tinta de cobre (Cu-iJ70) fue reconocida como una de las 100 innovaciones más relevantes del 2010 por la R&D Magazine.

5.2. Tintas de nanotubos de carbono

Los nanotubos son estructuras tubulares cuyo diámetro es de apenas unos nanómetros mientras que su longitud puede ser de hasta un milímetro. Existen nanotubos de muchos materiales, aunque los más conocidos y aplicados son los nanotubos de carbono.

Su propiedad principal es la excelente conductividad que presentan, lo cual les convierte en materiales recomendables para aplicaciones muy diversas, desde la fabricación de nuevos RFIDs ⁴ hasta células solares o sistemas de emisión de luz⁵, entre otras muchas.

En el gráfico siguiente se muestra el mercado potencial y grado de madurez o desarrollo de tecnologías en diferentes sectores.

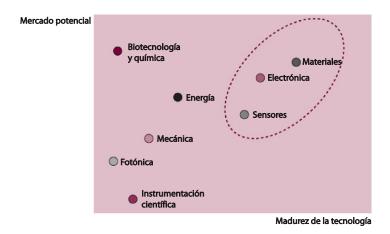


Figura 4. Mercado potencial y desarrollo de las tecnología en los diferentes sectores Fuente: Informe de VT de Madri+d

^{3.} http://www.inktec.com/english/pdf/electronic/7.pdf

^{4.} http://www.technologyreview.es/read_article.aspx?id=36191

^{5.} http://www.sciencedaily.com/releases/2011/07/110706094339.htm



Es posible encontrar tintas de nanotubos de carbono preparadas para su deposición mediante tecnología inkjet. Un ejemplo es Bayer Materialscience que ofrece tintas de nanotubos de carbono en base acuosa bajo el nombre comercial de BayInk TP CNT⁶.

5.3. Tintas fotovoltaicas

La electrónica impresa también tiene un papel muy importante en el desarrollo de las energías renovables concretamente en la energía solar.

Los thin films o módulos de película delgada son sistemas fotovoltaicos consistentes en finas capas de material semiconductor (rango de nanómetros a varias micras de espesor), empleados para producir células fotovoltaicas. Estos módulos de película delgada se construyen depositando los materiales fotosensibles sobre soportes de bajo coste como vidrio, acero inoxidable o plástico.

La tecnología de lámina fina se ha desarrollado de forma acelerada, convirtiéndose en una de las opciones de futuro más interesantes, entre otras cosas por la reducción de costes de fabricación que supone. La reciente introducción de la tecnología thin film en el mercado fotovoltaico potencia la investigación y desarrollo de nuevos materiales imprimibles, ya sean inorgánicos (Arseniuro de Galio, teluro de cadmio o el diseleniuro de cobre e indio) u orgánicos.

En esta línea, recientemente, ingenieros de la Universidad de Oregon han logrado por primera vez obtener celdas solares flexibles basadas en tintas CIGS, cuya aplicación se realiza mediante tecnología inkjet. Los resultados de dicha investigación han sido patentados y publicados en *Solar Energy Materials and Solar Cells*⁷ y auguran un futuro prometedor de la tecnología en el campo de la energía solar.

Desde el año 2007 ya se comercializa un gran número de tintas fotosensibles para células fotovoltaicas. A nivel industrial cabe destacar el papel de las empresas Konaka (EEUU), G24i (Gales), Eight19 (Cambridge) y 3GSolar (Israel), que desarrollan y comercializan células solares orgánicas de tercera generación⁸.



Figura 5. Lámina flexible impresa y secuencia de capa aplicada Fuente: Konarka

 $^{6.\} http://www.fundacionquimica.org/noticia_foro.php?tipo=0\&id=1011\&vlv=boletin_quimica_sociedad.php$

^{7.} http://www.eurekalert.org/pub_releases/2011-06/osu-ipc062811.php

^{8.} http://www.konarka.com/index.php/technology/our-evolution/



En este caso concreto el proceso productivo es mediante impresión "roll to roll" o serigrafia, sin embargo, en 2008⁹ la empresa Konarka demostró la posibilidad imprimir estos materiales mediante tecnología inkjet (modificando una impresora convencional)

También existen avances en el campo de las obleas de silicio. La empresa Innovalight (California), recientemente adquirida por la multinacional DuPont (julio 2011), comercializa una tinta de silicio. Es una compañía especializada en la mejora de la eficiencia de las células solares de silicio cristalino. Propone esta tinta aplicada mediante inkjet como un paso adicional al actual proceso de fabricación de estas células con el objetivo de incrementar de forma notable su eficiencia.



Figura 6: proceso de fabricación mejorado de células solares de Si Fuente: http://www.innovalight.com

Existe también otras tintas de silicio patentadas en cuya composición el silicio aparece solo (US 2011120537, CN 101814555) o en combinación con otros elementos (US 2011109688).

5.4. Materiales electroluminiscentes

De una manera muy general se define la electroluminiscencia como la emisión de luz producida por determinados materiales al ser sometidos a la acción de un campo eléctrico.

Mediante la aplicación de una diferencia de potencial se genera en el material un estado de excitación desde el que se produce una desactivación con emisión de luz. Los dispositivos electroluminiscentes cuentan con una material electroluminiscente dispuesto entre dos electrodos (al menos uno de ellos debe ser transparente para la apreciación del efecto, habitualmente ITO).

Su implantación ha sido especialmente exitosa en el caso de pantallas de televisión, móviles y monitores de ordenador. Todos ellos se encuentran comercialmente disponibles bajo el nombre de tecnología OLED.

Los OLEDs (Organic Light-Emitting Diode), son diodos emisor de luz en el cual la capa elector luminiscente esta formada por una película de componentes orgá-

^{9.} http://www.konarka.com/index.php/site/pressreleasedetail/konarka_announces_first_ever_demonstration_of_inkjet_printed_solar_cells



nicos que genera y emite luz por sí misma al someterse a estimulación eléctrica. La tecnología OLED no es nueva, ni tampoco su aplicación por inkjet la cual se estudia desde finales de los 90. En realidad, existen muchas tecnologías OLED diferentes, tantas como la gran diversidad de estructuras (y materiales) que se han podido idear (e implementar) para contener y mantener la capa electroluminiscente, así como según el tipo de componentes orgánicos utilizados.

Samsung presentó en 2010 un prototipo de dispositivo OLED de 19" obtenido mediante tecnología de impresión inkjet en el marco de la conferencia internacional FPD 2010.

5.5. Tintas termocrómicas y otros efectos funcionales

Las tintas termocrómicas se caracterizan por un cambio de color ante una variación de temperatura en su entorno. Este tipo de materiales está siendo utilizado principalmente para la fabricación de etiquetas o envases inteligentes por sus características ópticas.

Un ejemplo de este tipo de tintas son las que incorporan un indicador tiempotemperatura (TTI), como el de la empresa Basf (Onvu). Dicha tinta es irradiada con una fuente de luz UV, presentando un color azul oscuro. A partir de ese momento, el tono empieza a atenuarse en función del tiempo y en función de la temperatura. Otros ejemplos son TTSensor TM (Avery Dennison) o CheckPoint (Vitsab).

Otro ejemplo de tinta funcional (aunque no termocrómica) es RipeSense®. Consiste en un sensor que cambia de color al reaccionar con el aroma emitido por la fruta a medida que ésta madura.

También comentar en este apartado el proyecto europeo Sustainpack¹⁰, culminado en 2008, y en el que entre otros participantes se encontraba la conocida empresa de cabezales para inkjet Xaar Jet AB. El objetivo en uno de los subproyectos era desarrollar sensores de humedad mediante inkjet.

En la misma línea, se comenta en el informe una serie de efectos funcionales adicionales, cuya aplicación vía inkjet ha sido ya contrastada, y que pueden proporcionar un valor añadido al producto cerámico final. Entre ellos, y a modo de ejemplo, se describe efecto fotocatalítico, propiedades barrera (ácido o abrasión), etc.

6. OTROS APARTADOS DEL ESTUDIO

Este estudio contiene una serie de apartados adicionales a los comentados en la presente comunicación y que por motivos de extensión no han sido incluidos. Concretamente, el estudio aporta un análisis bibliográfico en el que se identifica a los principales actores involucrados en el área objeto de estudio, identificando países, universidades, centros de investigación y empresas más influyentes.

También se incorpora un amplio listado de ofertas y demandas tecnológicas



en los cuales puede intuirse parte del estado de la técnica, mostrando además una excelente oportunidad para colaborar con centros y empresas ya introducidos en este tipo de aplicaciones. También se identifica aquellos proyectos europeos del 6º y 7º programa marco de mayor interés.

Por último, se presenta un apartado de conclusiones en el que se pretende reflexionar sobre las potenciales posibilidades que existen para la cerámica mediante la aplicación de estos materiales por tecnologías inkjet, e incluso el papel que puede tener la cerámica en otros usos mediante la aplicación de estos materiales funcionales.

AGRADECIMIENTOS

La realización de este estudio ha sido apoyada por la Unión Europea dentro del programa de Desarrollo Estratégico a través de Fondos FEDER y por el IMPIVA (Generalitat Valenciana). Ref: IMDEEB/2011/19.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] BHARATHAN, J.; YANG, Y. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I Polymer light-emitting logo. *Appl.Phys. Lett.*, 72(21), 2660-2662, 1998.
- [2] HEBNER, T.R.; WU, C.C.; MARCY, D., et al. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. *Appl.Phys. Lett.*,72(5), 519-521, 1998.
- [3] KORDAS, K.; MUSTONEN, T.; TOTH, G., et al. Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. *Small*, 2(8–9), 1021-1025, 2006.
- [4] KOSMALA, A.; WRIGHT, R.; ZHANG, Q.; KIRBY, P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. *Mater. Chem. Phys.*, 129(3), 1075-1080, 2011.
- [5] MUSTONEN, T. Inkjet printing of carbon nanotubes for electronic applications. (Academic dissertation). Faculty of Technology, Department of Electrical and Information Engineering, Microelectronics and Material Physics Laboratories, University of Oulu, Finland, 2009.
- [6] OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics, 3rd edition. Frankfurt: VDMA Verlag GmbH, 2009.
- [7] RIVAS MARTÍNEZ, M.J.; ROMÁN GANZER, J.; COSME HUE *Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono*. Madrid: CEIM et al., 2007.
- [8] SEGURA, J.L. Dispositivos orgánicos electroluminiscentes. Una nueva tecnología. *An. Quím. (Madrid)*, 2, 8-16, 1999.
- [9] WANG, W.; SU, Y-W.; CHANG, C-H. Inkjet printed chalcopyrite CuInxGa1-xSe2 thin film solar cells. Sol. Energ. Mat. Sol. Cells, 95(9), 2616-2620, 2011.