

Designing inkjet ink formulations for reduced odours and VOCs

Progettazione di inchiostri a basse emissioni odorigene e di COV

Renato Lazzarini, Lamberti (Gallarate, Italy)

"Design of Inkjet Ink Formulation for Reducing VOCs and Odours in the Ceramic Tile Manufacturing Process" is the title of a research project presented at Qualicer 2020 and conducted jointly by M. Bietti, S. Esposito and R. Lazzarini (Lamberti SpA), M. Jareño (Lamberti Iberia) and J. González, A. M. Molina, C. Moreda, M. F. Gazulla, S. Gomar and I. Agut from the ITC-AICE Institute of Ceramic Technology of the University Jaume I in Castellón (Spain).

The VITALIS research project studies and evaluates different raw materials for inkjet ink formulation.

The new inks, used for ceramic tile decoration, should be able to enhance manufacturing sustainability, significantly reducing environmental impact and odour formation in order to meet regulatory limits.

The study examines the impact of different solvents on the physical and chemical properties of the formulated inks, as well as on VOC (Volatile Organic Compound) emissions and odours during the fast firing process used in the ceramic tile industry.

Research background and context

Numerous emissions occur in the ceramic manufacturing process, including water, carbon dioxide, carbon monoxide, ni-

"Progettazione di formulazioni di inchiostri applicati con tecnologia digitale con l'obiettivo di ridurre i COV e gli odori nel processo di produzione di piastrelle ceramiche" è il titolo della ricerca, presentata a Qualicer 2020, condotta in collaborazione tra M. Bietti, S. Esposito e R. Lazzarini (Lamberti SpA), M. Jareño (Lamberti Iberia) e J. González, A. M. Molina, C. Moreda, M. F. Gazulla, S. Gomar e I. Agut dell'Istituto di Tecnologia Ceramica ITC-AICE dell'Università Jaume I di Castellon (Spagna).

Il progetto di ricerca VITALIS studia e valuta diverse materie prime per la formulazione degli inchiostri inkjet.

I nuovi inchiostri, utilizzati per la decorazione delle piastrelle di ceramica, dovrebbero esse-

re in grado di migliorare la sostenibilità della produzione, riducendo significativamente l'impatto ambientale e la formazione di odori per soddisfare i limiti normativi.

Questo studio esamina l'impatto di diversi solventi sulle proprietà fisiche e chimiche degli inchiostri formulati, nonché sulle emissioni di VOC (Composti Organici Volatili) e di odori durante i cicli di cottura rapida utilizzati nell'industria delle piastrelle ceramiche.

Il contesto della ricerca

In un processo di produzione ceramica si verificano diversi tipi di emissioni: acqua, anidride carbonica, monossido di carbonio, monossido e protossido di azoto, solfuri, cloridrati, fluoruri, idrocarburi, formaldeide, acetaldeide, ammoniaca, ecc. L'obiettivo principale dello studio è determinare le emissioni di:

- **Composti Organici Volatili:** secondo la direttiva 1999/13/CE, sono COV tutte quelle sostanze di natura organica aventi, a 293,15 K, una tensione di vapore di 0,01 kPa o più, o aventi una determinata volatilità in particolari condizioni d'uso;
- **Formaldeide:** è un COV che si comporta come un gas incolore a temperatura ambiente; tuttavia, la sua emissione in vari processi industriali, come quello ceramico, provoca irritazione delle mucose e dei tessuti e può portare anche alla formazione di carcinomi.
- **Emissioni odorigene:** sono il risultato dell'evaporazio-

TAB. 1. COMPONENTS IN THE VITALIS STUDY
Componenti dello studio VITALIS

Component	Reference	Functionality	Chemical Description
Solvent	Printojet SB-1	Milling and dilution solvent	100% standard fatty acid ester
	Printojet SB-2	Milling and dilution solvent	100% modified fatty acid ester
	Printojet SB-3	Milling and dilution solvent	Mineral oil
	Printojet SB-4	Milling and dilution solvent	100% glycol ether
	Printojet WB-5	Milling solvent	Water-based
	Printojet SB-6	Milling and dilution solvent	100% fractionated fatty acid ester
	Printojet SB-7	Milling and dilution solvent	Glycol ether/non-fatty acid ester B = 55/45
	Printojet SB-8	Milling and dilution solvent	Glycol ether/modified glycol = 10/90
	Printojet SB-9	Milling and dilution solvent	Glycol ether/non-fatty acid ester A = 45/55
Additive	Fluijet SB	Organic system dispersant	Synthetic polymer
	Fluijet WB	Aqueous system dispersant	Synthetic polymer
Solid	Digital glaze	Refractories and fluxes	Inorganic compound

tric and nitrous oxide, sulphides, hydrochlorides, fluorides, hydrocarbons, formaldehyde, acetaldehyde, ammonia, etc. The main objective of the study is to determine the following emissions:

- **Volatile Organic Compounds:** According to Directive 1999/13/EC, Volatile Organic Compounds (VOCs) are defined as any compound of an organic nature having a vapour pressure of 0.01 kPa or more at 293.15 K or having a corresponding volatility under particular conditions of use.
- **Formaldehyde:** This is a VOC that takes the form of as a colourless gas at room temperature. However, its emission in various industrial processes, such as the ceramic process, causes mucous membrane and tissue irritation and can lead to cancer.
- **Odoriferous emissions:** These emissions are the result of the evaporation of organic substances during the thermal treatment stage. The reference method for odour measurement is based on standard UNE-EN 17325, which enables odours to be quantified in European odour units, i.e. OUE/m³.

Experimental methodology

The tables and figures on the following pages show: the materials used in the formulation of the test inks (Table 1); the

ne delle sostanze organiche durante la fase di trattamento termico.

Il metodo di riferimento per la misurazione degli odori si basa sullo standard UNE-EN 17325 che consente la quantificazione degli odori in unità di odore europea (OUE/m³).

Metodologia sperimentale

Nelle tabelle e figure di queste pagine sono riportati: i materiali utilizzati nella formulazione degli inchiostri di prova (Tab. 1); le varie fasi inerenti la formulazione, preparazione e macinazione degli inchiostri per inkjet (Fig. 1); i componenti utilizzati per la preparazione degli inchiostri da testare tramite tecnologia inkjet (Tab. 2); e le formulazioni de-

gli inchiostri, a peso secco costante, sviluppate per essere usate con la tecnologia a getto d'inchiostro (Tab.3).

Le caratteristiche fisiche degli inchiostri testati, valutate per verificare la loro idoneità all'impiego con le normali testine da stampa, sono:

- viscosità, densità, PSD, stabilità colloidale e filtrabilità;
- valutazione della "stampabilità" teorica e sperimentale tramite testine da stampa Dimatix SG 1024 HFL.

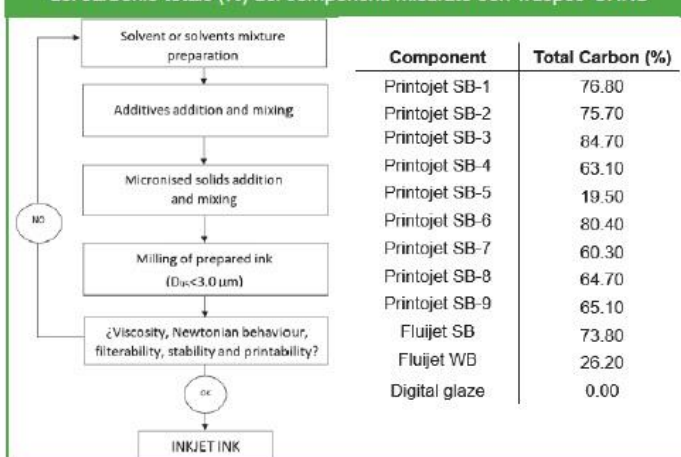
Per quanto riguarda la determinazione delle proprietà chimiche dei componenti e degli inchiostri per inkjet, sono state considerate le seguenti caratteristiche chimiche:

- analisi chimica dei componenti solidi utilizzati;

TAB. 2 - COMPONENTS USED IN THE TEST INKJET INK PREPARATION
Componenti usati nei test degli inchiostri per inkjet

INK-1	Printojet SB-1	Fluijet SB
INK-2	Printojet SB-2	Fluijet SB
INK-3	Printojet SB-3	Fluijet SB
INK-4	Printojet SB-4	Fluijet SB
INK-5	Printojet WB-5	Fluijet WB
INK-6	Printojet SB-6	Fluijet SB
INK-7	Printojet SB-7	Fluijet SB
INK-8	Printojet SB-8	Fluijet SB
INK-9	Printojet SB-9	Fluijet SB

FIG. 1 - INK PREPARATION (L.) AND TOTAL CARBON [%] OF THE COMPONENTS BY TRUSPEC-CHNS (R.) - Preparazione inchiostri e valore del carbonio totale (%) dei componenti misurato con Truspec-CHNS



various stages of formulation, preparation and milling of the inkjet inks (Fig. 1); the components used for the ink preparation for the test inkjet technology (Table 2); the ink formulations for the inkjet technology developed at constant solid content (Table 3).

The following **physical characteristics of the tested inks** were evaluated to determine their technical suitability for use in normal printheads:

- viscosity, density, PSD, colloidal stability, and suspension filterability;
- theoretical and experimental printability using the Dimatix SG 1024 HFL inkjet printhead.

As regards the determination of the **chemical properties of components** and formulated inkjet inks, the following chemical characteristics were considered:

- chemical analysis of the solids components used;
- thermogravimetric curves of the solvents;
- total carbon content of the solids components, solvents and additives used (LECO TruSpec (CHNS) lab. analyser);
- total carbon content of the inkjet ink applied to the tile surface, constant 25 g/m² (LECO TruSpec (CHNS) Lab analyser);
- total VOC (TVOC) and formaldehyde in a laboratory electric muffle kiln and pilot plant gas kiln with inkjet ink laydown at 25 g/m². In the former case, a Flame Ionisation Detection (FID) measurement apparatus was used;
- odorous emissions in pilot plant gas kilns of solvents used in the developed inkjet inks deposited by inkjet processes on test substrates at 25 g/m².

Results and interpretation

Table 4 shows the details of the physical properties of each tested ink. Fig. 2 displays the ink behaviour during printing and confirms optimal droplet formation.

As regards the chemical properties of the developed inks,

TAB. 3 - INKJET INK FORMULATIONS OF INKS DEVELOPED AT CONSTANT SOLIDS CONTENT (SC)

Formulazioni degli inchiostri per inkjet preparate mantenendo costante il contenuto in solido (CS)

Ink Ref.	SC [mass-%]	Solvent [mass-%]	Dispersant [mass-%]	Theor. Total Carbon* [mass-%]
INK-1	44,2	50,0	5,8	42,6
INK-2	44,1	50,2	5,7	42,2
INK-3	44,0	51,6	4,4	46,9
INK-4	44,0	51,6	4,4	35,8
INK-5	44,0	47,2	8,8	17,9
INK-6	44,0	50,7	5,3	44,7
INK-7	44,0	50,7	5,3	34,5
INK-8	44,0	50,7	5,3	36,7
INK-9	44,0	50,7	5,3	36,9

*calculated from Fig. 1 / *calcolato come in Fig. 1

- curva termogravimetrica dei solventi;
- carbonio totale nei solidi, nei solventi e negli additivi utilizzati (LECO TruSpec (CHNS) lab. analyser);
- carbonio totale contenuto negli inchiostri per applicazioni a getto d'inchiostro, considerando un'applicazione superficiale, a peso costante, di 25 g/m² (LECO TruSpec (CHNS) Lab analyser);
- COV totale (TCOV) e formaldeide, peso costante dello strato d'inchiostro di 25 g/m², sviluppati con cottura in muffola elettrica

da laboratorio e con cottura in un impianto pilota con forno a gas; nel primo caso è stato utilizzato un apparecchio di misura per la rilevazione della ionizzazione di fiamma (FID);

- Emissioni odorigene dei solventi utilizzati negli inchiostri testati (substrato applicato di 25 g/m²) con cottura in un forno pilota a gas.

Risultati e loro interpretazione

La Tab. 4 mostra i dettagli delle proprietà fisiche di ciascun inchiostro testato.

La Fig. 2 mostra il comportamento degli inchiostri durante la fase di stampa e conferma la formazione ottimale della goccia.

Per quanto attiene le proprietà chimiche degli inchiostri testati, in Fig. 3 si osservano le curve termogravimetriche dei solventi, mentre la Tab. 5 mostra il contenuto totale di carbonio (espresso in ppm) di un inchiostro, per applicazione a getto d'inchiostro, applicato con peso costante di 25 g/m² su supporto di gres porcellanato.

La Tab. 6 riporta i valori medi (massimi) delle emissioni statiche e dinamiche riferite a TCOV e formaldeide e in Tab.

TAB. 4 - PHYSICAL PROPERTIES OF THE INKJET INKS PREPARED AT SC = 44 MASS-%, FILTRATION AT 5 µM

Proprietà fisiche degli inchiostri preparati a CS = 44 peso-%, filtrazione a 5 µm

Ink Ref.	Density at 25 °C [g/cm ³]	D97 [µm]	Viscosity at 45 °C [m-Pa-s]	Sedimentation 50 °C [%] (MLS)	Agglomeration 50 °C [%]	Re	We	Oh	Z
INK-1	1,300	2,120	16,53	3,20	0,20	3,3	141,6	0,35	2,9
INK-2	1,300	2,000	15,48	5,50	0,10	36,0	139,4	0,33	3,0
INK-3	1,210	1,800	9,81	3,10	0,10	49,2	137,7	0,24	4,2
INK-4	1,370	2,310	11,70	7,00	0,15	44,2	148,6	0,28	3,6
INK-5	1,550	1,420	17,58 (at 35 °C)	7,80	0,20	36,4	114,3	0,29	3,4
INK-6	1,293	2,170	22,47	6,80	0,18	24,2	137,8	0,49	2,1
INK-7	1,406	1,960	24,60	2,80	0,15	23,8	146,6	0,51	2,0
INK-8	1,388	2,210	27,09	2,90	0,15	21,5	145,7	0,56	1,8
INK-9	1,366	1,960	23,49	3,00	0,15	24,4	143,1	0,49	2,0
Typical theoretical values of DOD dimensionless moduli according to reference [2]						2-50	50-150	0,1-1	1-10

FIG. 2 - INKJET INK BEHAVIOUR DURING JETTING USING A DIMATIX SG 1024 HFL DOD PRINTHEAD; STROBOSCOPIC ANALYSIS - Comportamento di un inchiostro durante la fase di sparso con testine a solvente DIMATIX SG,1024 HFL DOD; analisi stroboscopica

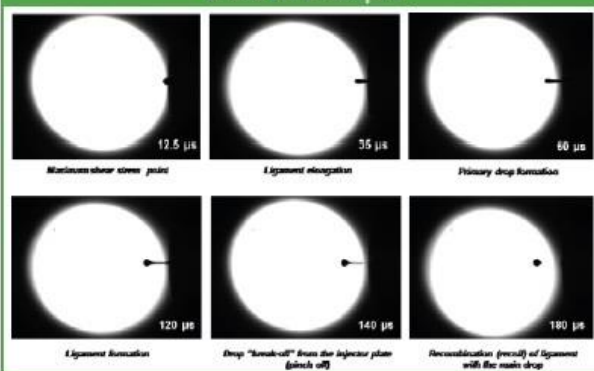


FIG. 3 - THERMOGRAVIMETRIC CURVES OF THE TEST
Curve termogravimetriche dei singoli test

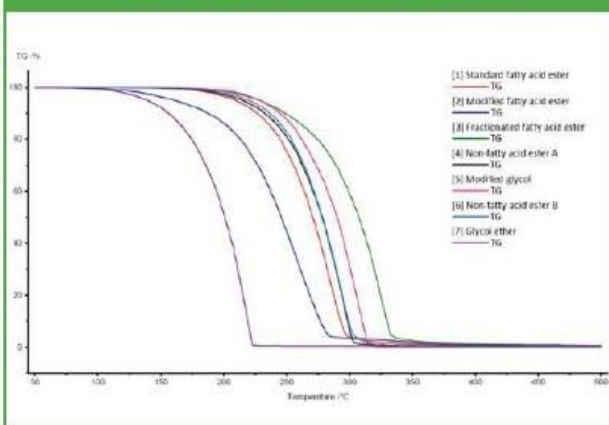


Fig. 3 shows the thermogravimetric curves of the test solvents, while Table 5 shows the total carbon content (expressed in ppm) of an ink for applications at 25 g/m² on porcelain tile bodies using inkjet technology.

Table 6 shows the maximum average static and dynamic emission values of TVOC and formaldehyde and Table 7 reports the odour emission levels of the ink compositions formulated with the previously selected solvents at 44 mass-%.

Plotting the theoretical total carbon values set out in Table 3 and the concentrations of the formulated inkjet inks obtained by the laboratory analyser (CHNS) (Table 5), a linear relationship between the theoretical total carbon content of the formulated ink and the total carbon determined by the laboratory analyser (CHNS) was observed (Fig. 4).

Conclusions

The results obtained in the study allow the following conclu-

sions to be observed: the levels of odour emissions of the inks (44 peso-% costante) prepared with the solvents previously selected.

Conclusions

The results obtained at the end of the study allow various conclusions to be drawn.

Reporting the theoretical values of total carbon (Tab.3) and the concentrations of the formulated inkjet inks obtained from the laboratory analyser (CHNS) (Tab. 5), it is noted that there is a linear relationship (Fig. 4) between the theoretical total carbon content of the inks and the total carbon determined by the laboratory analyser (CHNS).

- The materials and components used for this study allow the development of inks suitable for application with inkjet technology.
- Among all the solvents used in this study, it can be expected that those that show a higher decomposition temperature will produce, in the furnace, lower values of TCOV emission.

TAB. 5 - TOTAL CARBON BY THE LABORATORY ANALYSER OF THE DEVELOPED INKS AT 44 MASS-%
Misura del carbonio totale degli inchiostri (44 peso-% costante) tramite analizzatore di laboratorio

Ink Ref.	Total Carbon [ppm]	Decrease Relative to INK-3 [%]
INK-1	2500	3,85
INK-2	2500	3,85
INK-3	2600	0,00
INK-4	1700	34,62
INK-5	900	65,38
INK-6	2500	3,85
INK-7	1800	30,77
INK-8	2100	19,23
INK-9	2400	7,69

TAB. 6 - TVOC AND FORMALDEHYDE (CHOH) VALUES OF THE INKJET INKS FORMULATED AT 44 MASS-%
TCOV e formaldeide (CHOH) sviluppati dagli inchiostri testati (44 peso-% costante)

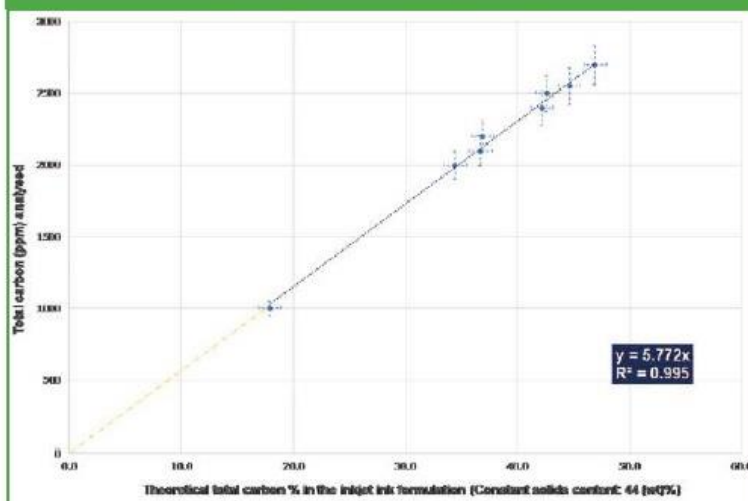
Ink Ref.	Laboratory Electric Muffle Kiln		Pilot Plant Gas Kiln	
	TVOC [mg/Nm ³]	CHOH [mg/Nm ³]	TVOC [mg/Nm ³]	CHOH [mg/Nm ³]
INK-1	607	131	14	4
INK-2	618	161	20	5
INK-3	822	169	56	4
INK-4	641	163	27	6
INK-5	195	137	10	8
INK-6	535	95	11	3
INK-7	703	116	13	3
INK-8	535	137	12	4
INK-9	715	136	25	6

TAB. 7 - ODOUR EMISSION VALUES OF THE INKJET INKS FORMULATED AT 44 MASS-%
Emissioni odorigene sviluppate dagli inchiostri testati (44 peso-%)

Reference	OUE/m ³
INK-1	2100
INK-2	2500
INK-3	2600
INK-4	1700
INK-5	460
INK-6	1380
INK-7	2400
INK-8	2100
INK-9	1400

FIG. 4 - LINEAR RELATIONSHIP OF THEORETICAL TOTAL CARBON CONTENT AND ANALYSED TOTAL CARBON CONCENTRATION (PPM) OF THE INKJET INKS DEVELOPED AT CONSTANT SOLIDS CONTENT (44 MASS-%)

Relazione lineare tra il contenuto di carbonio totale teorico e la concentrazione di carbonio totale analizzata (ppm) negli inchiostri preparati a peso solido costante (44 peso-%)



sions to be made:

- The materials and components used in this study can be used to develop suitable inkjet inks for use in inkjet printing systems.
- Among all solvents used in this study, those that exhibited a higher decomposition temperature may be expected to yield lower TVOC and formaldehyde emission values in the kiln. This was confirmed by the results obtained for INK-6 (in the pilot plant kiln).
- Thermogravimetric analysis (TGA) gives an initial validation of the suitability of the solvents for use in inkjet ink formulations. To confirm the obtained results, further analysis of TVOC and formaldehyde emissions need to be carried out on a pilot plant scale.
- A direct relationship was obtained between carbon content in the theoretical formulation of the formulated inks and

e formaldeide più bassi; questo è stato confermato dai risultati ottenuti con l'INK-6 (nel forno a gas dell'impianto pilota).

- L'analisi termogravimetrica (TGA) fornisce una prima convalida dell'idoneità dei solventi ad essere usati nelle formulazioni di inchiostri per applicazione con tecnologia a getto d'inchiostro. Per confermare i risultati ottenuti è necessario effettuare un'ulteriore analisi delle emissioni di TCOV

e formaldeide utilizzando un impianto pilota.

- È stata evidenziata una relazione diretta tra il contenuto di carbonio nella formulazione teorica degli inchiostri formulati e la concentrazione di carbonio (espressa in ppm) ottenuta da un analizzatore di laboratorio.
- I test sulle emissioni di TCOV, condotti in un forno elettrico a muffola da laboratorio e in un forno a gas per impianto pilota, evidenziano che il solvente acquoso e l'estere di acidi grassi

References:

[1] Directive 2010/75/EU on industrial emissions (Integrated pollution prevention and control IPPC) (Recast)
 [2] Hutchings. I.: Inkjet printing for the decoration of ceramic tiles: Technology and opportunities. Inkjet Research Centre (IRC), Institute for Manufacturing, University of Cambridge, Cambridge CB3 0FS, GB. Qualicer 2010
 [3] IPTS. European Commission: Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry, August 2007, 232, <http://eippcb.jrc.es>
 [4] UNE EN 13526:2002: Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de carbono orgánico total en gases efluentes de procesos que emplean disolventes (Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon in flue gases from solvent using processes)
 [5] UNE EN 12619:2000: Emisiones de fuentes estacionarias. Determinación de la concentración máscica de carbono orgánico total gaseoso en bajas concentraciones en gases de combustión. Método con-tinuo con detector de ionización de llama (Stationary source emissions - Determination of the mass concentration of total gaseous organic carbon at low concentrations in flue gases - Continuous flame ionisation detector method)
 [6] Guía de Tecnologías limpias en el ámbito de olores: Xarxa ambiental. Generalitat Valenciana, Conselleria de Medi Ambient, Aigua, Urban-isme i Habitatge. REDIT

carbon concentration (expressed in ppm) obtained by a laboratory analyser.

- The tests, conducted in a laboratory electric muffle kiln and pilot plant gas kiln on TVOC emissions, indicated that the aqueous solvent and fractionated fatty acid ester were the most promising alternatives for inkjet ink formulation, in relation to standard ink Ink-1.
- It was not possible to establish a direct relationship between the results of emissions in a laboratory electric muffle kiln versus a pilot plant gas kiln. This was because the electric muffle kiln tests were performed in a static atmosphere whereas the gas roller kiln tests were conducted in a dynamic atmosphere.
- Odour formation during the firing process using a pilot plant gas roller kiln was highly variegated. The water-based inks INK-5 and INK-6 and the fractionated fatty acid ester exhibited the lowest emissions.
- The new solvent proposal, Printojet SB-8 (modified glycol), displayed lower than STD TVOC values, and the same applied to formaldehyde and odour.
- To design an inkjet ink formulation that emits lower TCOVs, formaldehyde (CHOH) and odours, it is necessary to use water-based media or new solvents such as Printojet SB-6 (fractionated fatty acid ester) and Printojet SB-8 (modified glycol).

frazionati erano le alternative più promettenti per la formulazione dell'inchiostro inkjet, rispet-

to all'inchiostro standard Ink-1

- Non è stato possibile stabilire una relazione diretta tra i risultati delle emissioni ottenuti in un forno elettrico a muffola da laboratorio e quelli ottenuti in un forno a rulli a gas dell'impianto pilota, poiché le prove sono state eseguite, nel primo caso, in atmosfera statica, e nel secondo, in atmosfera dinamica.
- La formazione di sostanze odorogene durante la cottura con forno a rulli a gas dell'impianto pilota è stata molto variegata: gli inchiostri a base d'acqua INK-5 e INK-6 e l'estere di acidi grassi frazionati hanno presentato le emissioni più basse.
- Il nuovo solvente proposto, Printojet SB-8 (glicole modificato), ha mostrato valori di TCOV inferiori rispetto allo STD; lo stesso risultato si è ottenuto in merito allo sviluppo di formaldeide e odore.
- Per progettare una formulazione di un inchiostro da utilizzare con tecnologia inkjet, che abbia basse emissioni di TCOV, formaldeide (CHOH) e odori è necessario utilizzare prodotti a base acquosa, oppure nuovi solventi come Printojet SB-6 (estere di acido grasso frazionato) e Printojet SB-8 (glicole modificato).



Lamberti