



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA  
CAMPUS D'ALCOI



***MASTER EN INGENIERÍA TEXTIL***

***TRABAJO FIN DE MASTER***

**Aplicación de la teoría de Kubelka-Munk en la  
optimización de la estampación pigmentaria**

**Miquel Jordà Linares**

**26 de noviembre de 2008**

**Director: Eduardo J. Gilabert Pérez**

**Codirector: Pablo Monllor Pérez**

## **AGRADECIMIENTOS:**

Al director del proyecto,  
don Eduardo José Gilabert Pérez

A todo el Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la  
Universidad Politécnica de Valencia,  
y especialmente a los profesores  
don Pablo Monllor Pérez y  
don Roberto Moltó Pérez

A la Sección de estampación de Colortex 1967, S.L.,  
y concretamente a los técnicos de la sección  
don Miguel Bonilla Molina y  
doña Mónica Revert Tormo

<b>INDICE</b>	<u>Pág.</u>
AGRADECIMIENTOS.....	2
INDICE.....	3
1.- INTRODUCCIÓN.....	5
1.1.-Aspectos mecánicos de la estampación: maquinaria.....	5
1.2.-Aspectos químicos de la estampación pigmentaria.....	9
1.3.- Aspectos de la estampación importantes para el presente trabajo.....	17
2.- FUNDAMENTO Y OBJETO.....	18
2.1- Fundamentos teóricos.....	18
2.2- Objeto del presente trabajo.....	24
3.- PARTE EXPERIMENTAL.....	25
3.1.- Maquinaria.....	25
3.2.- Materiales y pigmentos.....	25
3.3.- Metodología.....	27
4.- DATOS EXPERIMENTALES.....	29

5.- CÁLCULOS.....	31
5.1.- Cálculo de las diferencias de color entre series de reflectancias.....	31
5.2.- Cálculo de las medias de las reflectancias entre las series.....	33
5.3.- Cálculo de las constantes B ( $\lambda$ ) de absorción sin la corrección de Saunderson....	37
5.4.- Cálculo de las constantes B ( $\lambda$ ) de absorción con la corrección de Saunderson...	42
5.5.- Cálculo de diferencia de color entre los datos experimentales y los modelos matemáticos obtenidos con las constantes B ( $\lambda$ ) de absorción.....	47
5.6.- Recalculo del modelo matemático truncando los datos de reflectancia correspondientes a la fluorescencia.....	55
5.7.- Cálculo del espacio de cromaticidad de la tricromía habitual de pigmentos. Propuesta de tricromías alternativas.....	57
5.8.- Comparación de la Claridad CIE 1976 de colores reales, y de las correspondientes con los modelos matemáticos obtenidos.....	59
6.- CONCLUSIONES Y PROPUESTA DE FUTUROS TRABAJOS.....	64
7.-BIBLIOGRAFÍA.....	65
7.1.-Publicaciones.....	65
7.2.-Folletos técnicos.....	65

# 1.- INTRODUCCIÓN

## 1.1.-Aspectos mecánicos de la estampación: maquinaria.

Se define la estampación de textiles como una operación de ennoblecimiento textil, en la cual modificamos el aspecto superficial de las telas, coloreándolas y haciéndolas más agradables y atractivas a nuestra vista. Frente a la tintura, que supone un coloreado total de la superficie de la materia textil, la estampación supone un coloreado parcial de esta, formando motivos o diseños.

El origen de la industria textil, puede remontarse a los tiempos más primitivos, pues, una de las primeras necesidades que sin duda sintió el hombre después de la alimentación fue la del vestido. El hombre comenzó a vestirse 5.000 años antes de Cristo. Es lógico, pues, que las primeras máquinas e ideas en lo referente al textil hiciesen referencia a la confección de vestidos, hilatura y tisaje. Más tardía es la idea de la decoración de los vestidos y telas fabricadas. Los primeros telares que se conocen datan del 4.000 antes de Cristo y consistían en dos rodillos para trama careciendo de urdimbre. Fue en el tercer milenio a.C. cuando aparecieron los primeros telares con urdimbre en la ciudad de Troya, actual Turquía. Durante todo este período no hay ningún descubrimiento de telas en color, y menos aún de telas estampadas. Aunque el arte de la tintura data de tiempos muy remotos, los grandes progresos de la química tintórea, son todavía más recientes que los de la hilatura y del tejido mecánico.

El nacimiento de la estampación viene ligada a la invención de la imprenta por Guttenberg en el siglo XV, aunque hay testimonios que nos indican que su aparición data de épocas anteriores. Se encuentran en Egipto en la ciudad de Panopolis, hoy Achmmin, las primeras muestras estampadas, así como tampones hechos con terracota y pequeños cilindros grabados para poder imprimir sobre el tejido. Estos descubrimientos se encuadran entre los siglos VII y VIII de nuestra era. Los diferentes colores se obtenían mediante la reacción de diferentes sales minerales y vegetales que producían precipitados de diversos colores. Los fenicios, por ejemplo, tenían el monopolio del color púrpura que era obtenido por el tratamiento especial de unos moluscos. Su descubrimiento no deja de ser curioso. Según cuenta la tradición, un pastor, cuyo perro había roto uno de estos moluscos, quedándose manchado de una tinta violácea, tuvo la feliz idea de teñir con este mismo color, un vestido para su pastora amada, novedad que maravilló a cuantos lo vieron.

Posteriormente, en Arle (Francia) se descubren unos trozos de tejido de color azul con unos círculos reservados de color blanco en la tumba de Cesari, obispo muerto en el año 542. Se encuentran también fragmentos de tejido estampado de una marcada influencia Copta en la iglesia de Quedlinburg que datan de los siglos VI y VII. Estos pedazos de tejido estampado parecen haber sido importados de Oriente. Los primeros que se creen europeos se enclavan entre los siglos XI y XII, y no parecen haber sido tratados por manos inexpertas, teniendo en cuenta que la estampación empezó a aflorar durante la Edad Media. Entre el tejido de Arle y los encontrados en el siglo XI hay, sin duda, una gran diferencia, tanto en la perfección del diseño, como en la técnica empleada en la estampación.

Este fue, a grandes rasgos, el largo camino que recorrió la industria medieval. Entonces los adelantos se producían en etapas largas en las que poco se recorría. De aquí se observa que se necesitaron siglos desde el diseño de círculos de Arles hasta los diseños inspirados en temas bizantinos de los siglos XI y XII.

El primer sistema para estampar, evolución de la imprenta de Guttenberg, fue la estampación al tampón o BAC. Para su aplicación se utilizaba una plancha de madera de unas medidas aproximadas de 40 \* 30 cm. y un grosor de 5 ó 6 cm. En una de las caras de esta plancha de madera se trabajaba, mediante la grabación por relieve, el dibujo que se deseaba estampar sobre el tejido. Esta plancha de madera trabajada era conocida como Tampón. El proceso de estampación consistía en depositar el tejido sobre una superficie plana y lisa. Seguidamente se impregnaba el tampón de colorante por su cara grabada y se aplicaba ésta sobre el tejido, dando unos golpes suaves encima del tampón, a fin de que quedara bien marcado el dibujo en el tejido.

Se utilizaban tantos tampones como colores formasen el dibujo. Obviamente, en el proceso de grabación de la madera, era de gran importancia lograr que el dibujo "casara", a fin de que, entre las distintas zonas en que se aplicaba el tampón, no quedaran vacíos ni desencajes y el dibujo no tuviera intermitencias. En algún proceso más evolucionado, cuando se trataba de perfiles o formas muy pequeñas, se sustituyó la grabación de la madera por la incrustación de perfiles y piezas metálicas sobre ésta. Estas piezas metálicas eran las que componían el dibujo. El metal utilizado normalmente era el bronce. Más tarde se empleó también el hierro fundido.

Un nuevo paso se dio en 1699, cuando se ideó la máquina de imprimir por cilindros de madera. Se basaba en la utilización de unos tampones cilíndricos que tenían grabado el dibujo en su cara externa y que se aplicaban sobre el tejido rodando sobre sí mismo, siendo el tejido el que se movía. Se puede concebir como una evolución de la arcaica técnica del Tampón o BAC, descrita anteriormente.

En el año 1835, el francés Perrot inventó una máquina para poder imprimir a la continua con dichos tampones BAC, por lo que la máquina se llamó "Perrotina". Estaba limitada a 3 colores y una longitud de repetición de diseño de 15 cm.

El eslabón más importante en la estampación se produjo en la primera década de 1800, cuando se creó una máquina de imprimir capaz para cinco colores con cilindros de cobre en hueco-grabado. Al no lograrse éxito con los cilindros con relieve ni con la Perrotina, se pensó en utilizar cilindros de hueco-grabado. Estos cilindros eran de cobre electrolítico y el dibujo se grababa mediante hueco-grabado. En el proceso se pretendía que los huecos grabados en el cilindro, se llenasen de color de modo que, al ponerse el cilindro en contacto con el tejido a una adecuada presión, se depositara encima del tejido formando así el dibujo.

Las máquinas de imprimir por este proceso consistían en un cilindro central envuelto con una tela de lino (5 ó 6 vueltas) para que tuviera una presión más o menos blanda, alrededor del cual se disponían todos los cilindros estampadores que formaban el dibujo. Cada máquina tenía un límite de colores según las posiciones a que ésta estaba destinada. El tejido se desplazaba por el cilindro central, cuya función era la de sustituir la mesa. Los cilindros grabados rodaban sobre el central (cilindros motrices) y éste rotaba al compás de aquéllos por la presión que ejercían (de 3 a 4 kg/cm<sup>2</sup>), a la vez que, de este modo, depositaban la pasta de color sobre el tejido.

Este proceso, que fue muy utilizado, se abandonó paulatinamente debido al enorme coste del mismo. La cantidad de personal que debía estar al cuidado de la máquina y la cantidad de cilindros que se necesitaban hicieron insoportable el coste del proceso. Baste indicar que cada uno de estos cilindros pesaba entre 70 y 90 kg. para un ancho de 115 cm., que al precio del cobre, resultaban demasiado caros. La estampación, a su vez, quedaba algo más apagada debido a la gran presión que ejercían los cilindros. Con la mecanización acertada de la estampación plana manual y en última instancia la aparición de las máquinas rotativas (ambas se describen más adelante), los días de la máquina de imprimir con cilindros de cobre fueron contados. Así la máquina que dominó la industria de estampación textil durante 160 años, desapareció rápidamente.

La técnica de la estampación plana tiene su origen remoto en Japón, donde se desarrolló una técnica estarcido para la estampación textil. Las plantillas de papel para estarcir con áreas reservadas centrales (como producirían plantillas para estarcir letras como la P o la B) producían unas antiestéticas reservas por el material que soporta estas áreas reservadas. Superaron esta dificultad usando hilos de pelo humano o de seda para soportar estas áreas de reserva, y eran tan finos que el color estarcido pasaba por debajo de estos, disimulando su presencia. En el XIX, el uso de este método de estarcido para imprimir tejidos ya había superado las fronteras de Japón y era utilizado en todo el mundo. En 1850 en Lyon se empleó por primera vez una gasa de seda tensada en un marco, como base del molde. El desarrollo fue muy importante, pues permitía controlar la cantidad de color depositada. Esta técnica pronto se conoció como estampación plana (o Lyonesa, en honor a la región que la vio nacer). Resultó ser la respuesta a las exigencias de los negocios de alta costura, en parte porque los diseñadores lo encontraron bien adaptado a sus necesidades, pero también porque se podrían obtener colores fuertes y brillantes con unas restricciones mínimas en cuanto a dimensiones

del “rapport” o repetición. El uso de la estampación plana manual creció en el período 1930 a 1954 y era ideal para las cantidades cada vez mayores de tejidos de fibra artificial, especialmente el género de punto.

La estampación plana manual se realiza sobre una superficie plana, una sólida mesa cubierta con una resistente capa de fieltro y un tapete lavable. Se puede proporcionar calor para el secado del tejido estampado, ya sea bajo el tapete o por aire caliente con ventiladores por encima de la mesa. Se debe evitar el movimiento o la contracción de la tela durante la estampación para mantener el encaje del diseño. El tejido a estampar se coloca sobre la mesa directamente pegado al tapete, ya sea utilizando un adhesivo soluble en agua o un adhesivo semi-permanente. Antes de que un diseño se pueda ser estampado, debe ser reproducido en los marcos convenientemente. Se requiere un marco por cada color del diseño, excepto cuando la tela es teñida al color del fondo antes o después de la estampación, o cuando se produce un tercer color al sobreestampar un color sobre otro. El proceso de estampación consiste en forzar el paso de la pasta de estampación por las áreas abiertas del marco con una rasqueta de caucho flexible. La lámina de goma, que se sostiene con la ayuda de un soporte de madera o metal, se desplaza a través del marco a un ángulo, velocidad y presión constantes. Si el marco es demasiado grande para que un operario alcance el final de él, dos operarios pueden trabajar juntos, uno a cada lado de la mesa. Las presiones ejercidas por los dos deben ser tan similares como sea posible. Antes de comenzar a estampar, se debe colocar los marcos cuidadosamente en la tela. El área estampada por un marco (rapport) se debe ajustar exactamente a la adyacente, es preferible un pequeño montaje a un hueco en blanco. Para lograr el encaje de los diferentes colores a estampar es común unir al marco un soporte que case en unas “paradas” de un carril guía dispuesto a lo largo del borde de la mesa. Estas “paradas” se espacian exactamente una repetición de marco (rapport) a lo largo de toda la mesa.

El proceso manual ha sido semiautomatizado montando el marco en un carro y conduciendo la rasqueta mecánicamente a través del marco. Se utilizan mesas largas, de 20 a 60 metros, y con instalación para secar la tela estampada. La estampación plana semiautomática fue muy popular entre estampadores con producciones no muy grandes, o con inversión de capital limitada. En las estampaciones plana manual y la semiautomática los colores se estampan uno tras otro con suficiente tiempo intermedio para el secado, lo que significa que las condiciones de estampación son “húmedo sobre seco”. Los resultados por lo tanto son mejores, especialmente en el caso del pisado de colores, que estampando todos los colores en una sucesión más rápida (“húmedo sobre húmedo”).

En la década de 1950, los fabricantes de maquinaria desarrollaron la estampación plana totalmente automática. Con el fin de aumentar la velocidad de la estampación plana, era necesario idear un método para estampar todos los colores simultáneamente. Por desgracia, la estampación plana no es adecuada para un proceso verdaderamente continuo, y en todas las máquinas de estampación plana totalmente automática la aplicación del color se realiza a través de los marcos, mientras el tejido está inmóvil. Todos los marcos del diseño (un marco para cada color) se colocan exactamente en la parte superior de la cinta sinfín, conocida como tapete. Una máquina destinada a estampar diseños tradicionales de decoración podría tener espacio para 15 o más marcos. El espacio entre zonas estampadas por dos marcos adyacentes debe ser múltiplo entero de la longitud de repetición del diseño o “rapport”. Esta no debe ser necesariamente la misma que la del marco, puesto que puede haber varios diseños repetidos por cada marco; por ejemplo, cuando hay tres diseños repetidos por marco, la diferencia entre marcos adyacentes sólo deben ser un tercio de marco.

El tejido es adherido al tapete en el extremo de la entrada y se mueve junto con el tapete de una forma intermitente, la distancia de un marco cada vez. Todos los colores del diseño se estampan simultáneamente, mientras que el tejido está inmóvil; a continuación se levantan los marcos y avanzan tapete y tejido. Cuando la tela se acerca al punto de inflexión del tapete, se separa de él y pasa a la cámara de secado. El tapete, sucio con restos de adhesivo, fibras y color, es lavado y secado en su regreso al punto inicial por la parte inferior de la máquina.

Ventajas de la estampación plana totalmente automática:

1. Se pueden estampar todo tipo de diseños, incluyendo contornos complicados y perfilados.
2. Se puede estampar cualquier clase de material, independientemente de su tejido, estructura, etc.
3. Adecuada para estampar partidas cortas.
4. Es posible estampar uniformemente materiales de grandes anchos.

Inconvenientes de la estampación plana totalmente automática:

1. Relativamente baja productividad (velocidad de estampación: 5-8 m/min.)
2. Riesgo creciente de producir defectos de “encaje” o “casado” entre motivos superpuestos estampados por marcos adyacentes debido al sistema de estampación mojado sobre seco.

Las máquinas de estampación plana totalmente automática no pueden ser descritas como de funcionamiento continuo, porque la acción de estampación es en realidad intermitente. Se alcanzó el movimiento continuo del tejido moviendo los marcos junto con el tejido durante la estampación (la máquina American Precision Midas, por ejemplo, es de este tipo), pero las máquinas de estampación rotativa han demostrado ser el medio más simple y económico de lograr este objetivo.

En la estampación rotativa, la rotación continua de un marco cilíndrico que está en contacto con la tela asegura realmente la estampación continua. El interior del marco es alimentado con pasta de estampación, que durante la estampación es forzada a salir hacia fuera por las áreas del diseño que lo requieran con la ayuda de una rasqueta inmóvil.

En el caso de las rasquetas de lámina flexible, la rotación del cilindro en contacto con rasqueta inmóvil acumula la presión que fuerza la pasta a pasar a través del marco. Éste es, por supuesto, el caso inverso de la estampación plana, donde el marco permanece inmóvil mientras que el rasqueta se mueve. El diseño de la mayoría de las máquinas sigue el patrón establecido para las máquinas de estampación plana completamente automáticas: un tapete sin fin, las posiciones de los marcos cilíndricos sobre el tapete, y el lavado y secado de este llevados a cabo bajo la máquina durante el pasaje de vuelta del tapete. Es común que las máquinas rotativas estén preparadas para el uso de un adhesivo termoplástico, con una placa calefactora de superficie curva que calienta el tejido antes de presionarlo al tapete para adherirlo. Los marcos cilíndricos pueden estar mucho más juntos que con marcos planos por lo que el tapete es más corto (para un número dado de colores). Sin embargo la cámara de secado de la tela debe ser más larga para poder secar el tejido estampado adecuadamente a velocidades de régimen más elevadas. Usualmente se estampa a velocidades de 30-70 m/min, dependiendo del diseño y de la calidad de la tela. Es posible hacer trabajar la máquina a mayor velocidad, las limitaciones a menudo son la longitud y la eficacia de las cámaras de secado del tejido y del tapete y la dificultad de detectar los defectos de estampación a altas velocidades de régimen.

Las pastas de estampación a menudo se vierten a mano en los marcos planos, incluso en máquinas completamente automáticas, pero el movimiento continuo de un marco cilíndrico y del acceso muy restringido al interior hace necesario la automatización de esta operación. La pasta de estampación se bombea dentro del marco a través de un tubo flexible desde un envase al lado de la máquina; dentro del marco cilíndrico, la tubería de la pasta tiene una estructura rígida ya que también actúa como soporte de la rasqueta. Unos agujeros en el tubo permiten que la pasta alcance el fondo del marco; puesto que la pasta se bombea al interior del marco cilíndrico desde un extremo, los agujeros necesitan ser más grandes en el extremo más alejado de la bomba para lograr un reparto uniforme a todo el ancho del marco. Un sensor (control de nivel) acciona la bomba cuando el nivel de pasta cae por debajo de una altura preestablecida.

Ventajas de la estampación en rotativa:

1. Alta productividad (velocidad de estampación: 30-70 m/min.)
2. Adecuada para todo tipo de materiales (independientemente del tipo de fibra, el tejido, etc.)
3. Conveniente para estampaciones de grandes diseños, diseños a rayas.

4. Adecuada también para estampaciones por corrosión y reserva.

Inconvenientes de la estampación en rotativa:

1. Los marcos cilíndricos metálicos sufren corrosión.
2. Elevados costes de grabación de diseños.
3. Poco adecuada para estampar partidas cortas.
4. Peor perfilado que en máquinas de estampación plana

Los dos últimos tipos de máquinas descritos, estampación plana automática y estampación rotativa, dominan el parque mundial de maquinaria de estampación textil. Del total mundial de tejidos estampados en 1990, la estampación rotativa produjo el 59% y la estampación plana automática el 18%, las dos principales tecnologías. En los países tecnológicamente avanzados esta desproporción es incluso mayor; en Gran Bretaña la estampación rotativa produjo el 83% de los tejidos estampados en 1992. Se puede dar como residual o desaparecida la utilización de tecnologías como la estampación plana manual, la estampación plana semiautomática y la estampación con cilindros de cobre por huecograbado.

## **1.2.-Aspectos químicos de la estampación pigmentaria.**

En la estampación pigmentaria, los pigmentos insolubles, que no tienen afinidad por la fibra, se fijan al textil mediante ligantes en la proporción necesaria. Esta descripción es tal vez demasiado simple, pero la gama de pigmentos está, obviamente, aparte de las gamas de colorantes que son absorbidos y fijados a la fibra como consecuencia de reacciones específicas para cada grupo de colorantes.

La importancia económica de los pigmentos en la estampación es considerable: desde la década de los 60 estos se han convertido en el mayor grupo de materias colorantes para estampación textil. Más del 50% de todos los textiles estampados lo han sido por este método. En España, la importancia de los pigmentos en la estampación textil es más elevada aun, si cabe. En 1995 se utilizaron pigmentos para estampar el 70% de los metros lineales de tejido estampado, seguidos, muy de lejos, por reactivos (14%), dispersos (12%), y otros (4%). En la Comunidad Valenciana esta desproporción es más elevada aun, llegando a suponer cerca del 90% de los textiles estampados. Este éxito se debe, principalmente porque es el método de estampación más barato y simple. Después del secado y la fijación, estos estampados satisfacen las necesidades del mercado. El proceso de lavado, llevado a cabo en estampados clásicos para eliminar el colorante no fijado, espesantes y agentes auxiliares, no es necesario normalmente cuando se utiliza la técnica de estampación pigmentaria.

Hace más de 3000 años, los pigmentos minerales eran molidos con aglutinantes naturales (soluciones acuosas de albúmina, gomas vegetales) y "aplicados" sobre textiles para formar dibujos. Aunque la estampación pigmentaria es el más antiguo método de estampación, es poco importante hasta la Segunda Guerra Mundial a causa de los pobres resultados de la técnica; colores apagados, la pérdida de las características textiles como consecuencia del endurecimiento, y las pobres solidez al frote y lavado.

Los productos de base para la moderna estampación pigmentaria se dispusieron muy temprano, pero las técnicas requirieron desarrollo. En la década de los 20 las dispersiones de pigmentos orgánicos, como las que se encuentran en la estampación pigmentaria actual estaban disponibles en el mercado; el Amarillo Hansa es un ejemplo. En la década de los 30 la copolimerización en emulsión de sustancias olefinicas (como el butadieno, ésteres de vinilo, acrilonitrilo y ésteres del ácido acrílico) fue descubierta en la antigua IG Farben en Leverkusen y Ludwigshafen. Estos fueron pasos esenciales en el desarrollo de la moderna estampación pigmentaria. Otro paso importante fue la introducción de emulsiones como espesantes de pastas de estampación. En 1937 la primera pasta de estampación pigmentaria basada en emulsiones de agua en aceite (W/O) fue desarrollada en los EE.UU. por Interchemical Corporation. En los años siguientes, estas emulsiones se utilizaban con frecuencia en el continente americano, incluso en fecha tan tardía como la década de los 60, para productos básicos baratos con necesidades modestas de solidez.

Estas pastas pigmentarias de emulsión de agua en aceite no fueron aceptadas por el mercado europeo, donde se daba mayor importancia a las solideces. En Europa se desarrollaron sistemas pigmentarios en base acuosa, para su uso en emulsiones de aceite en agua. Las emulsiones O/W sustituyeron en última instancia al sistema basado en emulsiones W/O, incluso en los EE.UU..

Una estampación pigmentaria de buena calidad se caracteriza por:

- alto valor de brillo y color en relación con la concentración de pigmentos en la pasta.
- mínima rigidez en el tacto de los textiles
- características generalmente aceptables de solidez

El éxito de un sistema de estampación pigmentario se basa sobre tres componentes igualmente importantes:

- dispersiones de pigmentos
- ligantes y agentes fijadores
- espesantes y agentes auxiliares que proporcionen la reología requerida

#### Dispersiones de pigmentos

La mayoría de los pigmentos utilizados en la estampación sobre tejidos son materiales orgánicos sintéticos, con excepción de negro de carbono, dióxido de titanio tipo rutilo y tipo anatasa (para pigmentos blancos), cobre y aleaciones de aluminio (para los pigmentos metálicos de bronce), y a veces, óxido de hierro (para pardos) y dióxido de titanio recubierto (para pigmentos brillo perla). Para la elección de los pigmentos sintéticos, se toman en consideración el precio, las propiedades de solideces, el brillo y el poder colorante de los muchos productos disponibles.

Entre los pigmentos orgánicos en uso, los siguientes son importantes:

- pigmentos azoicos (amarillos, naranjas, rojos)
- pigmentos de naftaleno, ácido perilene-tetracarboxílico, antraquinona, dioxazina y quinacridina (naranjas, rojos y violetas muy brillantes y sólidos)
- derivados halogenados de la ftalocianina de cobre (azules y verdes)

Los pigmentos elegidos son tratados en un desintegrador o molino en presencia de tensioactivos adecuados hasta se reducir el tamaño óptimo de partículas, en la región de 0,03 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Si el pigmento no es lo suficientemente fino, las estampaciones son apagadas y grises: un tamaño de partícula inferior a la longitud de onda de la luz visible, sin embargo, da lugar a una pérdida de poder cubriente y de la intensidad del color.

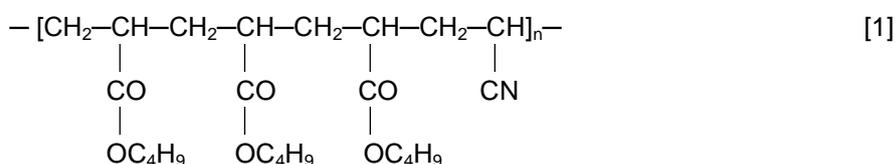
Con pastas de pigmentos acuosos, el medio de dispersión es, por supuesto, agua. Los tensioactivos utilizados deben tener un valor de HLB (balance hidrófilo-lipófilo) > 10; Se suelen usar agentes dispersantes no iónicos basados en condensados de óxido del etileno con alcoholes de C12 a C20. Cuando se produce de un pigmento a partir de un press-cake húmedo que contiene alrededor del 25% de pigmento mezclado con agua, solamente es posible hacer dispersiones del pigmento de cerca del 20%. Dispersiones altamente concentradas de pigmento (35-45% de contenido de pigmento) se obtienen a partir de press-cake seco; las condiciones de secado para ello debe ser tan suaves como sea posible, a fin de evitar la formación de aglomerados duros de pigmento.

Las dispersiones de pigmentos libres de agua (para pastas de emulsión W/O) se producen a partir de press-cake acuoso de pigmento utilizando el proceso 'flushing' (lavado), que se emplea normalmente en la producción de pinturas. El press-cake es trabajado con una solución de resinas seleccionadas de poliéster en hidrocarburos adecuados, en un recipiente conocido como 'flusher' (baldeador), equipado con aparatos de amasado y agitación, hasta que el pigmento se dispersa finamente y pasa completamente a la fase hidrófoba. El agua del press-cake se separa y puede ser casi totalmente eliminada. Se añaden ligantes, basados en condensados del anhídrido maleico, ácidos grasos saturados e insaturados y polioles; también actúan como agentes de dispersión.

## Sistemas ligantes

La película de ligante de una estampación pigmentaria es una estructura tridimensional, de las cuales la tercera dimensión es de bastante menos importante que las otros dos. El ligante es una sustancia filmógena compuesta de macromoléculas de cadena larga, la cual cuando se aplica sobre el textil, junto con el pigmento, produce una red tridimensionalmente ligada. Los enlaces se forman durante el proceso de "fijado" adecuado, que generalmente consiste de calor seco y un cambio en el valor de pH, provocando la autoreticulación o la reacción con los agentes adecuados de reticulación.

El grado de reticulación debe ser limitado, para evitar convertirse en macromoléculas demasiado rígidas, preservando así una cierta extensibilidad. Los parámetros importantes que garantizan que el pigmento que está dentro de la película reticulada del ligante es sólido al desgaste y al lavado, son la elasticidad, la cohesión y la adherencia al sustrato, la resistencia a la hidrólisis, que sea tan poco termoplástico como sea posible y la ausencia de hinchazón en presencia de disolventes de limpieza en seco. Los ligantes usados son todos polímeros de la adición, preferiblemente copolímeros tales como la estructura [1].



La técnica usada es la de la copolimerización en emulsión, que conduce a un producto que contiene 40-45% de ligante dispersado en agua. Estas dispersiones de ligantes de aspecto lechoso, se producen comparativamente con facilidad, y se pueden transportar para su uso fácilmente. Además, tienen la ventaja de las altas concentraciones de materia activa, junto con una baja inflamabilidad, ya que no contienen disolventes orgánicos. Dependiendo de las propiedades requeridas al film (suavidad, elasticidad, plasticidad, estabilidad frente a disolventes, solidez a la luz y a la intemperie), aglutinantes pueden ser "hechos a medida" mediante la elección de productos de base adecuados. Normalmente, se utilizan monómeros insaturados, como el cloruro de vinilo, dicloroetano, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, acrilonitrilo, ésteres del ácido acrílico, éteres de vinilo y ésteres de vinilo, estireno y diolefinas como el butadieno.

Los monómeros son dispersados usando cantidades suficientes de los tensioactivos adecuados, y la polimerización se inicia por medio de los radicales libres procedentes de las reacciones redox como que entre el persulfato de potasio y sodio bisulfito. Estos se agregan a los monómeros, produciendo más radicales que también tienen la capacidad de acumular monómeros. Como resultado de esta reacción se producen macromoléculas en forma de cadena. Su crecimiento está limitado bien por la combinación o desproporción de dos radicales, o por transferencia de la cadena a un monómero o a otra macromolécula para dar una ramificación. La adición de sustancias reguladoras puede influenciar, en caso de necesidad, en la longitud de la cadena del polímero, para dar las características requeridas al producto final o prevenir la reticulación prematura. El tamaño de las partículas del polímero dispersado es determinado en mayor parte por el tipo y la cantidad de tensioactivo presente durante la polimerización, y en el caso de las dispersiones mecánicamente estables de ligantes están en la región de 120-300 nm.

Mientras que se secan las estampaciones, se forma una película del ligante dispersado. Su formación ocurre en dos etapas: floculación (o coagulación) y coalescencia.

Durante la primera etapa de formación del film, el agua y los tensioactivos son retirados del ligante por absorción y evaporación. Los sólidos dispersados coagulan para formar un gel como una apretada capa de bolas, con pobres propiedades de solidez y adhesivas. Si se utilizan las dispersiones de ligante mecánicamente más estables, más redispersables, estas partículas coaguladas pueden ser devueltas a su forma original frotándolas con agua.

Durante la segunda fase, las partículas del gel fluyen juntas para formar una película continua. La temperatura más baja en la cual una película puede ser formada depende de la constitución química, pero para la estampación pigmentaria es generalmente alrededor 5°C. La velocidad a la cual se forma la película depende de la gama del tamaño de partícula. El poliacrilato de butilo, por ejemplo, pueden formar una película a 0°C, mientras que el más polar poliacrilonitrilo es muy pobre formador de películas incluso a altas temperaturas. Para la estampación pigmentaria, tal película requeriría para ser ablandada por la copolimerización con, por ejemplo, acrilato de butilo, en un coeficiente de acrilato de butilo : acrilonitrilo en proporción de 3:1 a 5:1. Cuanto más alto es el cociente más suave es la película, pero al mismo tiempo más termoplástica se vuelve y desarrolla peor solidez a la limpieza en seco.

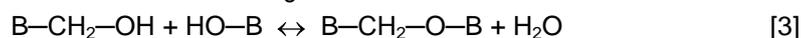
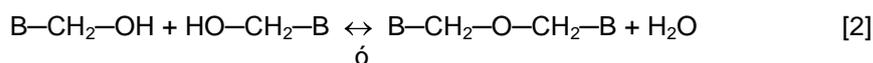
Los sistemas de ligantes para estampación pigmentaria W/O se han basado en los productos de la reacción de polioles con ácidos mono y di-carboxílicos saturados e insaturados, combinados con condensados de éteres butílicos hidrofóbicos de urea o de melamina-formol. Más recientemente, se han añadido copolímeros de emulsión basados en butadieno para mejorar las solidez al frote seco de las estampaciones.

Los ligantes también se pueden hacer de polioles de alto r.m.m. (basados principalmente en los poliéteres) y di- o tri-isocianatos. El poliuretano así obtenido produce una suave y elástica película de ligante con excelente poder ligante y propiedades de solidez, pero las pastas de estampación tienen que ser libres de agua. Estos tienen un tiempo muy corto de vida y son de interés para el estampador textil sólo para artículos especiales, ya que en general hay una preferencia para la estampación con pastas que no presenten problemas cuando se aplican y que se pueden almacenar durante un largo período de tiempo. Aunque ha sido posible producir poliuretanos bajo la forma de dispersión acuosa de ligantes, incorporando grupos hidrofílicos, éstos no han podido competir con dispersiones de ligantes obtenidos de la copolimerización en emulsión debido a su coste relativamente alto.

La elasticidad y la mejora de la adherencia de la película al sustrato se logra reticulando. La reacción de reticulación debe producir los enlaces covalentes que son insensibles a los agentes de hidrolización (lavado, sudor, atmósferas industriales). La reacción se debe activar solamente durante la fijación y no mientras el ligante y las pastas de estampación están almacenadas.

La reacción de reticulación más simple sería la condensación de grupos carboxílicos con los grupos del hidroxilo de macromoléculas filmógenas. Las desventajas de este proceso son que necesita temperaturas muy altas y un medio ácido, y entrañan el riesgo del amarillamiento del textil, y que el enlace éster formado es relativamente sensible a la hidrólisis.

La reticulación a través de los grupos de N-metilolamida se lleva a cabo bajo condiciones más suaves, también en medio ácido (reacciones [2] y [3], donde B es la parte principal de la molécula del ligante). Los compuestos formados son relativamente sólidos a la hidrólisis como consecuencia de la reacción de los grupos metilol unos con otros (reacción [2]), o de la reacción de los grupos metilol con los grupos hidroxilo que están también presentes en el copolímero del ligante (reacción [3]). El equilibrio de la reacción requiere que se elimine el agua del sistema de reacción. Para este tipo de reacción es conveniente aire caliente por encima de 120°C. El vapor puede tener efectos nocivos sobre la reticulación y por lo tanto en la solidez de la estampación. El vapor de alta temperatura puede por supuesto quitar el agua, pero, no obstante es en sí mismo vapor de agua e impide ir a la reacción ir totalmente hacia la derecha. El efecto del aire caliente seco es mejor.



Esta reticulación poli-N-metilol de los ligantes acuosos para estampación pigmentaria fue introducida por primera vez en 1955. Hoy, es común que monómeros (tales como metilolacrilamida, metilolmetacrilamida o los éteres metílicos más estables de estos compuestos) sean polimerizados con los monómeros principales (tales como ésteres del ácido acrílico, acrilonitrilo o butadieno) de una manera tal que las macromoléculas contengan cerca

del 2% de grupos N-metilol, distribuidos uniformemente a lo largo de las cadenas. Un porcentaje considerablemente más grande de grupos metilol daría lugar a cadenas demasiado rígidas justo después de la reacción de reticulación; la extensibilidad, y con ella la solidez de la película del ligante al frote y al lavado, se deterioraría como resultado de la "sobrereticulación", y el tacto del artículo estampado se endurecería.

Otros mecanismos de reticulación se basan en grupos epoxi y clorometil, que reaccionan con grupos hidroxilo y amina bajo condiciones alcalinas en caliente, o en los polietileniminas, que reaccionan con los grupos carboxilo e hidroxilo. Éstos, sin embargo, no han llegado a ser importantes. Los ligantes con tales grupos de reticulación no son suficientemente estables durante almacenaje; reaccionan prematuramente. Por otra parte, los polietileniminas son tóxicas. Todos los ingredientes en la estampación pigmentaria deben ser fisiológicamente inofensivos en cada etapa de proceso, y puesto que no hay proceso de lavado final esto es especialmente vital para el consumidor.

#### Agentes reticulantes

Los ligantes que contienen copolímeros con grupos N-metilol para reticulación "interna" se pueden combinar con compuestos poly-N- metilol como agentes reticulantes "externos". Éstos son especialmente útiles para las estampaciones sobre materiales hidrofóbicos. Son preferibles los éteres metílicos solubles en agua de tetra a hexa-metilolmelaminas. Actúan principalmente como agentes adhesivos entre el textil y el ligante, pero también contribuyen a la reticulación en la superficie de la película del ligante. Su reacción con los grupos hidroxilo de los espesantes acuosos y con los dispersantes no iónicos basados en éteres de poliglicol también reduce el hinchado de la película y mejora las solideces en húmedo de las estampaciones. Debido a su gran contenido de grupos muy polares, los agentes de reticulación externos ellos mismos forman redes inextensibles y rígidas después de la reacción de reticulación, y endurecen el tacto de las mercancías estampadas mucho más que la película del ligante. Por esta razón se utilizan solamente las cantidades relativamente pequeñas, hasta el 10% de la cantidad del ligante empleada.

Desde 1953 uno de los más antiguos sistemas ligantes acuosos han utilizado agentes de reticulación externos que, debido a sus grupos epoxi y clorometil, reaccionan bajo condiciones alcalinas. La estabilidad de las pastas de estampación durante almacenaje se logra incluyendo un exceso del ácido orgánico volátil. La reacción de reticulación comienza cuando se vaporiza el ácido o es neutralizado con álcali acuoso.

#### Sistemas espesantes

Agentes espesantes de polisacáridos coloidales, tales como almidón, éter de celulosa, alginatos o goma garrofín, se han utilizado con éxito a través de la historia de la estampación textil en las pastas de estampación para varios grupos de colorantes. No son convenientes para la estampación pigmentaria, sin embargo, porque sus características de viscosidad son inadecuadas y porque las películas que forman son frágiles. Las estampaciones producidas con tales espesantes son apagadas y planas, con pobre solidez y un tacto áspero.

Es necesario para las pastas para estampación pigmentaria tener flujo pseudoplástico ya que pueden ser transferidos fácilmente al material textil, pero su penetración es limitada. Flujos pseudoplástico se encuentran generalmente en sistemas heterogéneos y, físicamente hablando, toscamente dispersados. El flujo ocurre bajo cizalladura, pero cuando el esfuerzo cortante desaparece la pasta vuelve a la consistencia de un sólido sobre la superficie del textil. A diferencia de pastas sin rendimiento, no pueden penetrar en el fondo del textil debido a su reología. Dado que permanecen en la superficie del tejido, producen colores intensos, brillantes y contornos perfilados. Además, debido a la superficialidad de la capa de pasta de estampación, los hilados del textil no son adheridos el uno al otro por el ligante y los agentes de reticulación, y esto da lugar a un mejor tacto de las mercancías estampadas. El endurecimiento del tacto de los textiles después de estampar se debe principalmente a la adhesión de hilos y fibras, y esta dureza puede ser contrarrestada usando la adecuada máquina que rompa la dureza. Es importante para obtener buenas solideces al desgaste y al lavado que las

características reológicas de la pasta mantengan muy cerca entre sí al ligante, agente reticulante y pigmentos.

Los sistemas típicos, y los más convenientes para la estampación pigmentaria, son los espesantes de emulsión, de los cuales las emulsiones de White Spirit en agua (tipo o/w) fueron las de mayor interés práctico. Contienen cerca de 70% de la masa de hidrocarburos en fase de dispersión, 0,5-1% de emulsinantes no iónicos con HLB en la región 12-15, y el 29% de agua en la fase continua. El tamaño de la gotita del White Spirit emulsionado depende del agente emulsionante y de la eficacia del mezclador de alta velocidad necesario para producir la emulsión. No se deben evitar esfuerzos para alcanzar un tamaño uniforme de gotita (emulsiones homogéneas), ya que esto da máxima estabilidad y rendimiento. Por razones fisiológicas, el White Spirit debe tener tan poca toxicidad y aroma como sea posible, y un punto de destello por lo menos de 30°C, un punto de ebullición entre 160 y 200°C y una densidad de 0,76-0,80 g/cm<sup>3</sup>.

Los espesantes de emulsión del tipo White Spirit son particularmente convenientes para la estampación pigmentaria porque todos los componentes, excepto los agentes emulsionantes, se evaporarán totalmente, no dejando ningún residuo. El espesante por lo tanto no causa ningún endurecimiento del tacto del textil y, debida a que la entalpía de evaporación del White Spirit es el cerca del 25% de la del agua, el secado del textil estampado es más rápido; esto mejora la velocidad de estampación y por lo tanto la producción. Esto es particularmente importante en cámaras de secado con una capacidad de secado limitado.

Por otro lado, productos derivados del petróleo son demasiado valiosos para ser utilizados sólo como espesantes de pastas de estampación y, por razones ambientales, la emisión de sustancias orgánicas a la atmósfera se ha encontrado con la oposición de muchos países y ha sido prohibido por la ley en algunos países. Recuperar el White Spirit de los gases de escape de cámaras de secado, por medio de aparatos de refrigeración y baterías de filtros de carbón, es demasiado complicado y caro para ofrecer una solución a este problema. La incineración o combustión catalítica del White Spirit evaporado, para cumplir con las leyes de protección de emisión, también requiere importantes inversiones de capital. Es de vital importancia que los gases en la secadora no deben contener más de 0,4% en volumen de White Spirit, a fin de evitar explosiones en la planta. Las emulsiones de White Spirit para estampación pigmentaria, por lo tanto, están siendo eliminadas gradualmente en todo el mundo; quizás pueda ser considerado como un signo de nuestros tiempos.

En los años 60, se desarrollaron agentes espesantes de polímero sintético para la estampación pigmentaria, con reología similar a los espesantes de emulsión y con contenido de sólidos extremadamente bajo. Son compuestos polianiónicos derivados de monómeros tales como ácido acrílico y anhídrido maleico. Se construyen con un pequeño grado de reticulación transversal de las moléculas del polímero, para ligar los paquetes de cadena de las moléculas. Estos productos tienen un muy alto poder hidratación, con el máximo a pH≈9-10 cuando la ionización aumenta el grado de hidratación en el agua. El polímero original con los grupos de ácido carboxílico no disociados esta en forma de espiral enrollada. La neutralización conduce a que se enderecen y a la separación de las cadenas del polímero porque los iones carboxilato se disocian completamente y se repelen fuertemente el uno al otro. Esto trae consigo un aumento de tamaño de cien veces; las partículas hidratadas tienen dimensiones similares a las de los espesantes de emulsión. Cuando las partículas hidratadas se empaquetan firmemente dan una pasta con propiedades de flujo pseudoplásticas.

Como la mayoría de los coloides están sujetos a los efectos de las sales, y pequeñas adiciones de electrolito reducen la viscosidad, que no es el caso de las emulsiones de White Spirit. Otra desventaja es que, en el secado, este tipo de espesante deja un residuo; dependiendo de los requisitos, 0,5-1% de materia sólida permanece en el textil. Este residuo, debido a su carácter extremadamente polar, produce una película dura e inflexible que puede (dependiendo de su constitución química y particularmente en el caso de grupos carbamida) reaccionar con agentes de reticulación. Esta película rígida tiene un efecto negativo en el tacto de las mercancías estampadas, aunque es considerablemente menos que el de los espesantes de polisacáridos. El efecto sobre el tacto puede ser compensado de manera satisfactoria mediante la adición de suavizantes adecuados, como polidimetilsiloxanos, aceites minerales o

ceras sintéticas. El agente de neutralización del espesante sintético, generalmente amoníaco, es eliminado bajo las condiciones de secado y fijación; entonces los grupos carboxilo libres en el polianión producen el medio ácido que el ligante y el reticulante necesitan para la reacción de reticulación. Las pastas de estampación basadas en espesantes de emulsión necesitan sobre 0,5% de ácido potencial, como el fosfato diamónico, con el fin de obtener el necesario medio ácido durante la fijación.

Algunos fabricantes han combinado suavizantes, espesantes sintéticos neutralizados con amoníaco y agentes dispersantes para hacer más sencilla aplicación, comercializando estos productos en forma de pasta ("compound estampación").

Espesantes de emulsión y sintéticos se pueden agrupar bajo el epígrafe «espesantes dispersos». Son en gran medida intercambiables. Si, por ejemplo, no es posible estampar económicamente con pastas libres de White Spirit debido a la falta de capacidad de secado, se pueden utilizar juntos un espesante de emulsión y uno sintético para dar pastas con un contenido de 25% de White Spirit.

El estampador sabe por experiencia que las pastas "cortas" de flujo son más sensibles a los efectos de aplastamiento que las pastas "largas". Cuanto menos móviles son las pastas en el textil, más fácilmente son recogidas en los siguientes cilindros de estampación, en el caso de estampaciones multicolores. Este fenómeno se hace desagradablemente evidente, en particular en estampación rotativa, con espesantes dispersos con caída abrupta de la resistencia a la cizalladura; la intensidad del color original puede verse reducido hasta en un 70% después de ser pisado tres o cuatro veces.

En la estampación plana la disminución de la intensidad del color como consecuencia de la pisada no es tan pronunciada, pero por este motivo existe el riesgo de obtener estampaciones desiguales en lisos, textiles hidrofóbicos. En estampación plana puede, además, producir marcas del marco. Combinaciones de espesantes dispersos con espesantes coloidales (por ejemplo, éteres de celulosa de viscosidad media) reducen considerablemente el efecto de pisada.

#### Pastas para estampación pigmentaria

Aunque los productos necesarios para la producción de las pastas de estampación pigmentaria están comercializados bajo nombres comerciales de varios fabricantes, son dignas de mencionar muy pocas diferencias en su composición básica. Se pueden diferenciar, sin embargo, los resultados obtenidos de los diferentes sistemas, especialmente desde el punto de vista de características de estampación libres de problemas, de las características de solidez, de la uniformidad, de la brillantez y del tacto de las mercancías.

La proporción de la cantidad de pigmento en la pasta frente al ligante necesario para producir buenas propiedades de solidez está influenciado por el hecho de que incluso la más pequeña cantidad de pigmento (tal vez 1 g de pasta de pigmento por kg de pasta) requiere una capa de ligante de por lo menos 5 micras de espesor. Incluyendo un factor de seguridad, esto significa un mínimo de ligante de cerca de 7% (con contenido en sólidos del 40%) en la pasta. El pigmento adicional necesita cerca de 1.5-2 veces su propia masa de ligante. Para estampaciones en materiales hidrofóbicos (incluyendo mezclas poliéster/algodón), se agrega otro 0.5-1% de agente de reticulación externo a la pasta, dependiendo de la intensidad de color y de la solidez al lavado deseada.

#### Posibilidades y limitaciones de la estampación pigmentaria

Por supuesto, hay limitaciones que contrarrestan las importantes ventajas de la estampación pigmentaria. El estampador debe ser plenamente consciente de ellos, ya que el uso de pigmentos en aplicaciones donde se requieren colorantes pueden provocar una actitud negativa con respecto a los pigmentos, incluso en las aplicaciones adecuadas.

Ventajas:

1. La estampación pigmentaria es el proceso de estampación más económico y permite la máxima producción de mercancía a causa de la eliminación de lavado posterior, toma de muestras rápido y alta velocidad de estampación.
2. Las estampaciones pigmentarias producidas correctamente usando productos seleccionados, tienen una solidez a la luz insuperable por cualquier otro grupo de colorantes, y buenas propiedades de solidez en general.
3. La estampación pigmentaria se pueden aplicar sobre todos los sustratos que son de interés para el estampador, incluso fibras de vidrio, PVC e imitaciones de cuero, sujetos a algunas limitaciones en la intensidad de color. Es muy adecuado para efectos de resistir color, por ejemplo, en colorantes azoicos y reactivos.
4. La estampación pigmentaria presenta el menor número de problemas para el estampador de todos los procesos de coloración, en lo que se refiere a costos de mano de obra, equipos, y la fiabilidad de la producción. Los errores en la estampación pueden ser reconocidos rápidamente.
5. Desde el punto de vista ecológico, la estampación pigmentaria, usando pastas libres de White-spirit, es más aceptable que cualquier otro sistema, con excepción sólo del método de estampación transfer.

#### Inconvenientes:

1. Los niveles de solidez de las estampaciones de colores medios u oscuros sobre materiales de poliéster y fibras acrílicas, así como sobre lana, son en el mejor de los casos sólo aptos para artículos que no serán sometidos a un gran desgaste. Estampaciones de colores oscuros sobre tejidos de punto y productos de mezclas de fibras sintéticas son susceptibles de desgaste por abrasión, así como a la pérdida de intensidad de los colores por lavados frecuentes. Esto se aplica especialmente a camisas de poliéster/algodón para hombre.
2. El tacto de los productos estampados es a menudo demasiado rígido debido a la gran cantidad de agentes de reticulación externos, y esto requiere tratamientos posteriores a la estampación en máquinas de acabado para producir ciertas mejoras.
3. Los pigmentos son sensibles al pisado de cilindros posteriores durante la estampación, especialmente cuando se refiere a materiales voluminosos y profundos grabados. La estampación pigmentaria precisa grabados superficiales, y los tejidos voluminosos deben estamparse en máquinas planas de estampación.
4. Cuando los pigmentos son sobreimpresos, la segunda pasta tiene poco efecto; determina el color la pasta estampada en primer lugar sobre el tejido. Los sobreestampados por lo tanto, se deben limitar solo a contornos.
5. La superficie original del material textil es cubierta por una película de ligante. Esto es de vez en cuando estéticamente eficaz, pero generalmente indeseable.
6. No hay estampación pigmentaria totalmente sólida a la limpieza en seco. Dependiendo del pigmento y del ligante (que debe estar identificado como "sólido a los disolventes"), las estampaciones pueden mostrar marcas de roces y/o una pérdida de la intensidad del color.

Este resumen deja claro que los mejores campos para la aplicación de la estampación pigmentaria son los siguientes:

- estampaciones de decoración sobre algodón y materiales de celulosa regenerada (la estampación pigmentaria ha desempeñado un papel dominante aquí durante muchos años)
- estampaciones de tapicería con una selección de pigmentos y ligantes sólidos a la intemperie (las zonas estampadas con pigmentos se convierten en hidrófobas)
- ropa de mujer y de niño, ropa de dormir y género de punto (algodón hilado viscosa, nylon y mezclas de ellos)
- toallas de algodón de rizo (tiempo libre, ropa de baño)
- tejidos de nylon, algodón, poliéster/algodón e hilados de viscosa para delantales y ropa de cama, sólo en colores pasteles y medios.
- Ropa de exterior para mujer de algodón, hilados de viscosa y poliéster con mezclas, solo hasta colores de intensidad media.

### **1.3.- Aspectos de la estampación importantes para el presente trabajo.**

Cuando un diseño de estampación está en fase de creación, una de las más importantes precauciones que se deben tener en cuenta es el de la solapamiento o montaje. Los colores adyacentes en un diseño de estampación se deben superponer ligeramente; el grado de montaje o solapamiento está en función de múltiples factores:

- tipo de diseño,
- el tipo de máquina (rotativa o plana) al que va destinado el diseño,
- el tipo de rasqueta (cuchilla, air-flow, varilla)
- el ancho de los marcos de estampación,
- la naturaleza del tejido a estampar,

Si se omite esta precaución (grabación denominada "a contacto"), pueden aparecer antiestéticas reservas blancas cuando se producen errores de encaje durante la estampación. Estos errores tienen múltiples causas y no todas son controlables por el estampador:

- variación relativa de un marco respecto al resto,
- poca adherencia del tejido al tapete,
- deformación del marco en el centro de la máquina por la presión de ciertos tipos de rasqueta,
- encogimiento del tejido por el mojado de colores estampados en marcos previos, etc...

El montaje de colores es un margen de seguridad que se toma al elaborar el diseño y que evita la aparición de defectos en el tejido estampado. La superposición o montaje se mantiene al mínimo como un tercer color, formado cuando se superponen dos colores, ya que también puede ser antiestético.

Por otra parte, se vio en el punto anterior que cuando los pigmentos son sobreestampados, la segunda pasta tiene poco efecto; determina el color la pasta estampada en primer lugar sobre el tejido. Si esta información se combina con la acabada de describir del montaje de colores, se obtiene una de las reglas de oro para un estampador de pigmentos: **Se debe estampar de colores oscuros a colores claros.**

Si junto a un área estampada con color oscuro, se stampa un área con un color claro, en la zona de montaje el color oscuro predominará y se verá muy poco influenciado por el segundo color, claro. A efectos prácticos se observarán dos colores, pues no será posible (o será muy difícil) distinguir la zona de montaje del propio área del color oscuro.

En cambio, si se invierten el orden de estampación de los colores (denominado orden de tiraje), en la zona de montaje el color claro será matizado por el oscuro obteniéndose el semitono de ambos. A efectos prácticos se observarán tres colores siendo el tercero la zona de montaje, que aparece como una aureola muy antiestética. Es primordial pues, seguir un orden de tiraje de colores de oscuros a claros en la estampación pigmentaria.

Los conceptos de oscuridad percibida y su opuesto de claridad percibida, son conceptualmente obvios y elementales. Todo el mundo es capaz de clasificar de oscuros a claros una serie de colores por comparación directa entre ellos. No es tan fácil de obtener una magnitud que cuantifique esta característica, requiere de una serie de operaciones matemáticas consecutivas que transformen la proporción de luz reflejada por la superficie en cuestión, en un número que cuantifique su luminosidad. Pero el grado de dificultad aumenta si se desea cuantificar dicha claridad partiendo de la receta de materias colorantes, pues como se verá más adelante, no dependen de un único factor. No solo la concentración de materia colorante, sino que además la naturaleza de la propia materia colorante tienen un peso decisivo en la claridad (u oscuridad) del color obtenido. Además hay que tener en cuenta que la dificultad y las restricciones de los modelos matemáticos para lograr tal fin, puede limitar los resultados.

El presente trabajo pretende deducir y cuantificar las relaciones entre estos factores y la claridad percibida de los colores obtenidos en estampación pigmentaria.

## 2.- FUNDAMENTO Y OBJETO

### 2.2.- Fundamentos teóricos.

Se abordará, en primer lugar, los fundamentos teóricos de claridad y los modelos matemáticos para cuantificarla, para ser capaces de valorar la claridad u oscuridad de los colores a estampar.

La claridad percibida de una superficie es la luminosidad de dicha superficie evaluada con relación a la luminosidad de otra superficie, igualmente iluminada, que parece blanca o incolora. La claridad percibida es un atributo muy importante en la tarea visual de reconocer objetos, ya que permanece inalterada aunque las luminosidades de ambas superficies varíen. Así mismo, el adjetivo claro se utiliza para la descripción de superficies con niveles altos de claridad, y el adjetivo oscuro es empleado para la descripción de superficies con niveles bajos de claridad.

Dentro de las magnitudes psicofísicas, el factor de luminancia (L) se define como el cociente entre la luminancia de una superficie en una dirección dada y la luminancia del difusor perfecto por reflexión iluminado en las mismas condiciones y en la misma dirección

$$L = \frac{L_v^r}{L_v} \quad [4]$$

La luminancia incidente ( $L_v$ ) viene dada por la ecuación:

$$L_v = K_m \cdot \sum S(\lambda) \cdot V(\lambda) \quad [5]$$

La luminancia reflejada ( $L_v^r$ ) por:

$$L_v^r = K_m \cdot \sum S(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad [6]$$

Donde:

- $S(\lambda)$  es la distribución espectral relativa del iluminante
- $K_m$  es 583 lm/W, el valor máximo de la eficacia luminosa espectral,  $K(\lambda)$  a 555 nm
- $V(\lambda)$  es la eficiencia luminosa espectral, igual a la eficacia luminosa espectral dividida por su valor máximo:  $K(\lambda)/K_m$
- $R(\lambda)$  es la reflectancia espectral de la superficie reflectora

La claridad psicofísica se especifica con el factor de luminancia. La claridad percibida se corresponde aproximadamente con el factor de luminancia.

Dado que el valor triestímulo Y de una superficie reflectora se define como:

$$Y = \sum S(\lambda) \cdot \tilde{y}(\lambda) \cdot R(\lambda) \quad [7]$$

Es posible calcular el factor de luminancia a partir de la ecuación siguiente:

$$L = \frac{K_m \cdot \sum S(\lambda) \cdot V(\lambda) \cdot R(\lambda)}{K_m \cdot \sum S(\lambda) \cdot V(\lambda)} = \frac{\sum S(\lambda) \cdot \tilde{y}(\lambda) \cdot R(\lambda)}{\sum S(\lambda) \cdot \tilde{y}(\lambda)} = \frac{Y}{Y_n} \quad [8]$$

Y es el valor triestímulo de la superficie reflectora e  $Y_n$  el valor triestímulo del iluminante utilizado, cuyo valor es siempre igual a  $Y_n = 100$ , condición que cumplen todos los iluminantes normalizados. El resultado  $Y = 100 \cdot L$  demuestra que el factor de luminancia de un estímulo dependiente es proporcional al valor triestímulo Y

En la práctica se demuestra que la magnitud psicofísica del factor de luminancia no se corresponde exactamente con la claridad percibida. Una escala de grises con factores de luminancia espaciados uniformemente, es una escala espaciada muy desigualmente en cuanto a claridad percibida. Es necesario obtener una medida objetiva relacionada con el atributo de claridad y con intervalos de escala aproximadamente iguales a las diferencias de claridad percibidas. Esta medida es la magnitud psicométrica de Claridad CIE 1976, capaz de cuantificar la claridad percibida.

La claridad CIE 1976 ( $L^*$ ) viene definida por la siguiente fórmula:

$$L^* = 116 \cdot f(Y/Y_n) - 16 \quad [9]$$

Donde:

$$\bullet \quad f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{1/3} \quad \text{si } (Y/Y_n) > (24/116)^3 \quad [10]$$

$$\bullet \quad f(Y/Y_n) = (841/108) \cdot (Y/Y_n) + (16/116) \quad \text{si } (Y/Y_n) \leq (24/116)^3 \quad [11]$$

$Y$  es el valor triestímulo del estímulo del color considerado,  $Y_n$  el valor triestímulo del estímulo de referencia y el cociente  $Y/Y_n$  es el factor de luminancia descrito anteriormente en [4] y [8].

Las ecuaciones [10] y [11] se deben a una modificación por la que por debajo de  $L^*=8$  ( $L=0,00885645$ ) debía seguir una dependencia lineal.

El valor de  $L^*$  para estímulos dependientes puede tomar valores entre 0 (el color más oscuro posible) y 100 (el color más claro posible); para estímulos independientes es siempre igual a 100 y no sirve para su especificación. La claridad psicométrica de un estímulo dependiente se especifica con la claridad CIE 1976. La claridad percibida se corresponde con la claridad CIE 1976.

A continuación se abordarán los fundamentos teóricos de la reflexión difusa, como modelo a aplicar sobre superficies textiles en el presente trabajo.

Se define como difusión al fenómeno por el que una superficie modifica la distribución espacial de un haz desviándolo en muchas direcciones, sin cambios de frecuencia en sus componentes monocromáticos. Cuando un haz incide sobre una superficie reflectora se pueden presentar tres casos: que la superficie difunda por igual en todas las direcciones, caso de un difusor perfecto, que la superficie refleje el haz en una única dirección, caso de una superficie especular perfecta, y que la superficie difunda en todas las direcciones, con una preferencia en la dirección especular. Las superficies difusoras suelen presentar el comportamiento similar al tercer caso.

En el proceso de absorción, la energía luminosa es absorbida por el colorante y transformada en calor. Esta parte de la energía radiante se pierde. En algunos casos, la energía absorbida reaparece en otras longitudes de onda, denominándose a este fenómeno fluorescencia. Si el haz de luz, una vez difundido por la materia, sale del medio se trata de una difusión simple. El modelo matemático de una difusión simple es relativamente sencillo. Pero sobre una superficie textil la luz difundida por una partícula es redispersada por muchas otras partículas antes de que la luz salga del medio. Este fenómeno se denomina difusión múltiple, y su modelo matemático es muy complicado, razón por la cual no es idóneo para la aplicación a problemas industriales.

Kubelka y Munk omitieron el fenómeno de fluorescencia para reducir la complejidad del problema y consideraron solo la difusión y la absorción de la luz dentro del medio. Adoptaron un modelo físico simple, imaginaron que el flujo radiante dentro de un medio podía resolverse en dos flujos, uno que iba en dirección descendente y otro en dirección ascendente. Dicho modelo físico se conoce como modelo de dos flujos. El medio viene caracterizado mediante parámetros ópticos introducidos empíricamente, conocidos como coeficiente de absorción espectral  $K(\lambda)$  y coeficiente de difusión espectral  $S(\lambda)$

La figura 1 muestra una sección de un medio absorbedor y difusor cuyo espesor es  $X$  y está situado sobre un fondo cuya reflectancia vale  $\rho_g$ . La variable  $x$  se considera cero en el fondo y

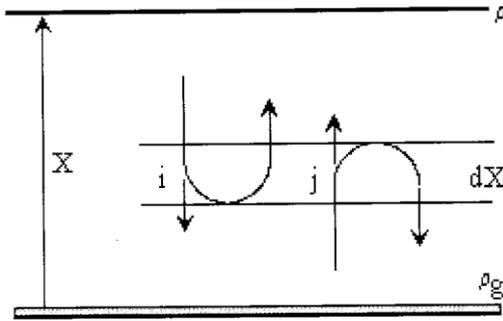


Figura 1: Modelo teórico de Kubelka Munk

es igual a  $X$  en el lado iluminado. En un medio difuso las partículas difunden la luz en todas las direcciones, pero como se ha indicado anteriormente, en el modelo de Kubelka-Munk la luz difundida sigue sólo dos sentidos, hacia arriba y hacia abajo; la luz original antes de ser difundida por el medio tiene el sentido hacia abajo.

Se toma un elemento de espesor  $dx$ , tal como muestra la figura, y la intensidad radiante en el sentido hacia abajo se representa por  $I_j$  y la intensidad en el sentido hacia arriba se representa por  $I_i$ . La

luz hacia abajo pasa a través del elemento de espesor y sufre una disminución de la intensidad  $dI$  que es proporcional a su intensidad; la constante de proporcionalidad está formada por la suma del coeficiente de absorción  $K$  y del coeficiente de difusión  $S$ . La luz transmitida por el elemento de superficie y que sale por debajo se ve reforzada por la luz difundida hacia atrás procedente de la intensidad con sentido hacia arriba. Por consiguiente, puede escribirse

$$\frac{dI_i(\lambda)}{-dx} = -[S(\lambda) - K(\lambda)] \cdot I_i(\lambda) + S(\lambda) \cdot I_j(\lambda) \quad [12]$$

El signo menos delante de  $dx$  se refiere al hecho que el sentido considerado de la luz hacia abajo es negativo para el eje  $OX$ . Exactamente lo mismo sucede en el sentido hacia arriba, excepto que en este caso  $dx$  es positivo, y se tiene:

$$\frac{dI_j(\lambda)}{dx} = -[S(\lambda) - K(\lambda)] \cdot I_j(\lambda) + S(\lambda) \cdot I_i(\lambda) \quad [13]$$

Para resolver estas ecuaciones diferenciales se define  $\rho$  como el cociente entre los flujos en las dos direcciones. Recordando la regla de diferenciación:

$$\frac{d\rho(\lambda)}{dx} = \frac{d(I_j/I_i)}{dx} = \frac{I_i (dI_j/dx) - I_j (dI_i/dx)}{I_i(\lambda)^2} \quad [14]$$

Sustituyendo las ecuaciones [12] y [13] en la expresión anterior el par de ecuaciones diferenciales se convierte en una sola:

$$d\rho(\lambda)/dx = S(\lambda) - 2 \cdot [K(\lambda) + S(\lambda)] \cdot \rho(\lambda) + S(\lambda) \cdot \rho(\lambda)^2 \quad [15]$$

La ecuación diferencial es de primer orden y se pueden separar las variables. Para su integración se aplican las condiciones de entorno: ya que a cualquier espesor  $x$ ,  $\rho(\lambda)$  representa el cociente de los flujos en sentidos opuestos  $\rho(\lambda)$  debe ser igual a la reflectancia del fondo  $\rho_g$  cuando  $x=0$ , y  $\rho(\lambda)$  debe ser igual a la reflectancia de la capa cuando  $x=X$ . Es decir, la integración de la ecuación diferencial tiene la forma siguiente:

$$\int_0^x dx = \int_{\rho_g}^{\rho} \frac{d\rho}{S(\lambda) - 2 \cdot [K(\lambda) + S(\lambda)] \cdot \rho(\lambda) + S(\lambda) \cdot \rho(\lambda)^2} \quad [16]$$

El denominador es un polinomio y su integración general es:

$$\int \frac{dx}{m \cdot x^2 + n \cdot x + p} = \frac{1}{(n^2 - 4 \cdot m \cdot p)^{1/2}} \cdot \ln \frac{2 \cdot m \cdot x + n - (n^2 - 4 \cdot m \cdot p)^{1/2}}{2 \cdot m \cdot x + n + (n^2 - 4 \cdot m \cdot p)^{1/2}} \quad [17]$$

Donde:

- $p = m = S(\lambda)$
- $a(\lambda) = 1 + K(\lambda)/S(\lambda)$
- $n = 2 \cdot [K(\lambda) + S(\lambda)] = -2 \cdot S(\lambda) \cdot a(\lambda)$
- $a(\lambda)^2 - 1 = b(\lambda)^2$
- $(n^2 - 4 \cdot m \cdot p)^{1/2} = 2 \cdot S(\lambda) \cdot [a(\lambda)^2 - 1]^{1/2} = 2 \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda)$

Después de integrar queda:

$$X = \left[ \frac{1}{2 \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda)} \cdot \ln \frac{2 \cdot S(\lambda) \cdot \rho(\lambda) - 2 \cdot S(\lambda) \cdot a(\lambda) - 2 \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda)}{2 \cdot S(\lambda) \cdot \rho(\lambda) - 2 \cdot S(\lambda) \cdot a(\lambda) + 2 \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda)} \right]_{\rho_g}^{\rho} \quad [18]$$

$$2 \cdot X \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda) = \ln \left[ \frac{\rho(\lambda) - a(\lambda) - b(\lambda)}{\rho(\lambda) - a(\lambda) + b(\lambda)} \right]_{\rho_g}^{\rho} \quad [19]$$

Sustituyendo los límites de integración y ordenando queda:

$$2 \cdot X \cdot S(\lambda) \cdot b(\lambda) = \ln \left[ \frac{\rho(\lambda) - a(\lambda) - b(\lambda)}{\rho(\lambda) - a(\lambda) + b(\lambda)} \cdot \frac{\rho_g(\lambda) - a(\lambda) - b(\lambda)}{\rho_g(\lambda) - a(\lambda) + b(\lambda)} \right] \quad [20]$$

Esta es la forma básica de la ecuación de Kubelka-Munk y expresa la reflectancia de un medio translucido como una función de cuatro parámetros: el coeficiente de absorción  $K$ , el coeficiente de difusión  $S$ , el espesor del medio  $X$  y la reflectancia del medio  $\rho_g$ . Es posible despejar  $\rho(\lambda)$ :

$$\rho(\lambda) = \frac{1 - \rho_g(\lambda) \cdot [a(\lambda) - b(\lambda) \cdot \coth\{b(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot X\}]}{a(\lambda) - \rho_g(\lambda) + b(\lambda) \cdot \coth[b(\lambda) \cdot S(\lambda) \cdot X]} \quad [21]$$

Las ecuaciones anteriores son más generales y se emplean en diversos campos de aplicación. Pueden ser convertidas en muchas otras formas útiles de ecuación para casos más concretos. Generalmente se supone que los textiles son un "medio opaco" y que el fondo sobre el que se monta la muestra no contribuye a la reflectancia. Dicha disposición se conoce como muestra de "espesor infinito". Por tanto en la ecuación [20], el espesor de la muestra será  $X = \infty$  la reflectancia del fondo  $\rho_g = 0$  y  $\rho = \rho_\infty$ . La ecuación [20] se reducirá ahora a la forma:

$$\rho_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \left[ \left( \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right)^2 + 2 \cdot \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right]^{1/2} \quad [22]$$

Aquí  $\rho_\infty(\lambda)$  refiere a la reflectancia de la muestra con espesor infinito. La inversa de esta ecuación es:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - \rho_\infty(\lambda)]^2}{2 \cdot \rho_\infty(\lambda)} \quad [23]$$

Esta ecuación [23] se conoce como la función Kubelka-Munk y tiene una relación lineal con la concentración. Esta característica de la función de Kubelka-Munk forma la base importante para los cálculos en la igualación del color.

Los coeficientes de absorción y difusión tienen la propiedad de ser lineales y aditivos. Así que el coeficiente de absorción total es la suma de los coeficientes de absorción de los componentes en una mezcla y es igual para el coeficiente de difusión. En su aplicación a colorantes y pigmentos, ambos coeficientes se calculan a partir de los coeficientes unitarios y de la concentración. Cuando hay  $n$  colorantes presentes, se puede escribir:

$$K(\lambda) = K_s(\lambda) + k_1(\lambda) \cdot c_1 + k_2(\lambda) \cdot c_2 + k_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + k_n(\lambda) \cdot c_n \quad [24]$$

$$S(\lambda) = S_s(\lambda) + s_1(\lambda) \cdot c_1 + s_2(\lambda) \cdot c_2 + s_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + s_n(\lambda) \cdot c_n \quad [25]$$

Donde:

- $k_i(\lambda)$  es el coeficiente unitario de absorción del colorante  $i$ ,
- $s_i(\lambda)$  es el coeficiente unitario de difusión del colorante  $i$ ,
- $c_i$  es la concentración del colorante  $i$
- los subíndices 1, 2, 3 ...  $n$  se refieren a los diferentes colorantes,
- el subíndice  $S$  se refiere al sustrato sin colorante.

Los dos conjuntos de coeficientes unitarios son característicos de cada colorante a cada longitud de onda. Dividiendo las dos ecuaciones [24] y [25] anteriores:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda) + k_1(\lambda) \cdot c_1 + k_2(\lambda) \cdot c_2 + k_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + k_n(\lambda) \cdot c_n}{S_s(\lambda) + s_1(\lambda) \cdot c_1 + s_2(\lambda) \cdot c_2 + s_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + s_n(\lambda) \cdot c_n} \quad [26]$$

Esta ecuación se utiliza para calcular el cociente  $K/S$  de una mezcla y, por utilizar a la vez coeficientes unitarios de absorción y de difusión, se conoce con el nombre de teoría de las dos constantes.

Una tinta cuyo vehículo y pigmento tienen el mismo índice de refracción no sirve como pintura o recubrimiento por ser transparente; se dice que no tiene poder cubriente. Este poder cubriente u opacidad de un recubrimiento con pigmentos es debido a la difusión que tiene lugar en las interfases pigmento-vehículo. La magnitud de cada reflexión individual depende de la diferencia entre los índices de refracción. El índice de refracción es importante en el caso de pigmentos inorgánicos, que son los responsables de la difusión; con los colorantes toda la difusión es debida al soporte. La efectividad de un pigmento está gobernada por la diferencia entre su índice de refracción y el del vehículo. Las mezclas de pigmentos inorgánicos es un caso de aplicación de la teoría de dos constantes. Al igual que el coeficiente de absorción, el coeficiente de difusión de la mezcla no permanece constante e igual al del soporte sino que es igual a la suma de los coeficientes de difusión de los componentes, y la ecuación utilizada es la [26].

Quando la resina y los pigmentos tienen casi los mismo índices refractivos, la dispersión es transparente. Tal caso ocurre con los pigmentos orgánicos cuyos índices refractivos se aproximan a la unidad. Por tanto, el color que está reproducido mediante pigmentos orgánicos se debe principalmente sólo a la absorción. La dispersión de un pigmento orgánico tendrá una opacidad pobre. En este caso, como en muestras textiles y en papel coloreado, el coeficiente de difusión se puede considerar constante y la difusión es exclusiva de las fibras del soporte, ya que los colorantes añadidos se pueden considerar que están disueltos en el interior de las fibras y que no contribuyen a la difusión. En el caso de que el coeficiente de difusión sea debido exclusivamente al soporte y, por ello, constante, la ecuación se simplifica:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda) + k_1(\lambda) \cdot c_1 + k_2(\lambda) \cdot c_2 + k_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + k_n(\lambda) \cdot c_n}{S_s(\lambda)} \quad [27]$$

Dividiendo miembro a miembro:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + \frac{k_1(\lambda)}{S_s(\lambda)} \cdot c_1 + \frac{k_2(\lambda)}{S_s(\lambda)} \cdot c_2 + \frac{k_3(\lambda)}{S_s(\lambda)} \cdot c_3 + \dots + \frac{k_n(\lambda)}{S_s(\lambda)} \cdot c_n \quad [28]$$

También se puede escribir en función de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + B_1(\lambda) \cdot c_1 + B_2(\lambda) \cdot c_2 + B_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + B_n(\lambda) \cdot c_n \quad [29]$$

Esta ecuación de Kubelka-Munk aplicada a la mezcla de varios colorantes sobre un soporte responsable de toda la difusión se conoce con el nombre de teoría de una constante, ya que se necesita sólo un parámetro  $B$  para caracterizar cada colorante a cada longitud de onda.

Para la determinación de colorantes sobre fibra existen varias posibilidades, la más habitual es relacionar la cantidad de colorante en la fibra con la reflectancia medida a una longitud de onda determinada. Para un colorante esta relación viene dada por la ecuación [30]:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + B(\lambda) \cdot c \quad [30]$$

El primer término representa las características de la muestra teñida con el colorante, y se calcula mediante la ecuación [23] después de medir la reflectancia intrínseca. Para calcular segundo término referido al sustrato, se realiza una tintura en blanco en la que se somete el soporte al proceso de tintura sin añadir colorante, se mide la reflectancia intrínseca de la muestra y se calcula mediante la ecuación [23]. Conocidos el primer y segundo términos y la concentración de colorante, se despeja la constante de absorción  $B$ . Las constantes  $B$  para cada colorante se determinan preparando una serie de tinturas con un sólo colorante y a diferentes concentraciones sobre el sustrato. Cada tintura se mide en el espectrofotómetro las reflectancias y se transforman en los cocientes  $K/S$  con la fórmula [23]. Para cada longitud de onda y para cada colorante se representa la ecuación [30] respecto de la concentración del colorante y se obtendrá una recta cuya pendiente será la constante del colorante.

La teoría de Kubelka-Munk no tiene en cuenta la discontinuidad el índice refracción en la interfase aire-muestra. Tal discontinuidad óptica producirá una reflexión de la luz en la superficie, sin influir en los colorantes. Por consiguiente, para una aplicación precisa de la teoría de Kubelka-Munk, se debe aplicar una rectificación de la reflexión de superficie antes de utilizar los datos experimentales en las expresiones de la teoría de Kubelka-Munk. Hay varios métodos diferentes para la corrección de la reflexión de superficie en tejidos y pinturas (como el de Stearns, 1969), pero en la práctica se emplea el de Saunderson (1942). La ecuación [31] es conocida como la corrección de Saunderson:

$$\rho(\lambda) = \rho_F + \frac{\tau_F \cdot [1 - \rho_D] \cdot \rho_\infty(\lambda)}{1 - \rho_D \cdot \rho_\infty(\lambda)} \quad [31]$$

Donde:

- $\rho(\lambda)$  es el valor de reflectancia medido por un espectrofotómetro con el componente especular incluido,
- $\rho_\infty(\lambda)$  es la reflectancia calculada por la teoría de Kubelka-Munk para muestras opacas,
- $\rho_F$  es la reflectancia de Fresnel,
- $\tau_F$  es la transmitancia de Fresnel,
- $\rho_D$  es la fracción de luz que retrocede hacia el interior al encontrar la frontera del medio

La inversa de esta ecuación es la siguiente [32]:

$$\rho_{\infty}(\lambda) = \frac{\rho(\lambda) - \rho_F}{\tau_F - \rho_D \cdot [1 - \rho(\lambda)]} \quad [32]$$

Para el presente trabajo se emplearán, por expresa indicación del director del proyecto, unos valores de reflectancia de Fresnel  $\rho_F = 0'04$  y de  $\rho_D = 0'5$ .

La teoría de los pronósticos de una fórmula que contiene colorantes fluorescentes, se encuentra aún en una etapa de desarrollo. La teoría de Kubelka-Munk existente para la igualación del color en tejidos se modificó recientemente para ampliar su uso a los colorantes fluorescentes, pero es demasiado complicada de aplicar (Fukshansky y Kazarinova, 1980).

## 2.2.-Objetivos del trabajo.

El objetivo último del presente trabajo es obtener un modelo matemático relativamente sencillo que sea capaz de predecir la claridad de los colores de estampación pigmentaria partiendo de sus recetas, con el fin de poderlos ordenar de oscuros a claros, como es requisito en estampación pigmentaria.

Para ello se darán los siguientes pasos:

- se ilustrarán todos los pigmentos de la gama utilizada a varias concentraciones sobre el tejido y preparación más habitualmente utilizado en Colortex,
- se procederá a la lectura en espectrofotómetro para obtener las correspondientes reflectancias,
- se realizará un control de calidad que descarte la posibilidad de cualquier error en los datos obtenidos de la parte experimental,
- se calcularán las constantes  $B(\lambda)$  de absorción mediante la aplicación de la teoría de Kubelca-Munk,
- se comprobarán los cálculos de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción,
- y por último se realizará una simulación del uso de este modelo matemático, aplicándolo a varias combinaciones de colores reales para comprobar su efectividad.

Pese a que no es objeto del presente trabajo la selección de la propia gama de pigmentos, se comprobará la idoneidad de la selección, complementándose bien unos pigmentos a otros y cubriendo correctamente el espacio cromático.

Se hace notar que se trata de un problema industrial real al que el autor se enfrentó en el pasado. En 2002, la empresa textil COLORTEX llevó a cabo los trabajos previos para la implantación y certificación en la norma de gestión de calidad ISO 9002. En la sección de estampación de la citada empresa parte de dichos trabajos previos consistieron en la completa informatización de la gestión de los diseños y los colores, interconectando a diseñadores, coloristas, laboratorio, cocina de colores y estampadores. Hasta la fecha, el orden de tiraje de estampación era decidido por el oficial estampador y dependía de su criterio y apreciación personal. Era frecuente que no coincidiese el criterio aplicado para establecer el orden de tiraje entre la estampación de la muestra de laboratorio y la primera estampación industrial de dicho diseño. Se pretendía que el sistema informático fuese capaz de decidir el orden de tiraje de las estampaciones partiendo de la receta de cada color. Un criterio único que evitaría la variabilidad que aporta la apreciación realizada por un grupo relativamente grande de individuos.

El requisito de que el modelo matemático sea relativamente sencillo se debe a que debe ser integrado dentro de la aplicación informática anteriormente citada. Un programa informático comercial dedicado a la gestión de un espectrofotómetro no cumple este requisito, pues no es posible integrarlo fácilmente a la citada aplicación informática.

### 3.- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1.- Maquinaria

Para el pesado de las muestras de pastas de estampación se empleó una báscula de laboratorio marca Metler Toledo, con un peso máximo de 3000 gramos y una sensibilidad de  $\pm 0,01$  gr. La agitación de dichas muestras se realizó con una batidora doméstica.

Para la estampación de los diferentes pigmentos a las diferentes concentraciones se empleó una máquina de imprimir de laboratorio magnética de la marca Zimmer. Como plantilla se empleó un único marquito de malla 25 de monofilamento de poliéster 100%, de 80 \* 80 centímetros. En el se encuentran grabados 10 pastillas de 50 \* 500 milímetros. Las estampaciones se obtuvieron con una varilla maciza de acero inoxidable y superficie lisa, de 8 mm de diámetro.

Para el secado de las estampaciones se empleó una estufa de laboratorio, marca Selecta, programada a una temperatura de  $150^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ .

Para la lectura de las estampaciones y la obtención de las reflectancias de cada concentración para cada uno de los pigmentos se empleó el espectrofotómetro MacBeth 7000, junto con su correspondiente ordenador personal equipado con el software de Orintex SuperColorPrint ver. 3.0 Rev. 15

#### 3.2.- Materiales y pigmentos

Para la elaboración de la parte experimental del trabajo se empleó un tejido de algodón 100%, con ligamento tafetán, de 76 hilos de urdimbre por centímetro, 68 pasadas por centímetro, y un gramaje de 120 gr/m<sup>2</sup>. El proceso de preparación de dicho tejido se realizó en las instalaciones industriales de Colortex, y consistió en dos operaciones: En primero lugar un chamuscado, descolado enzimático y blanqueado en un único pase en tren Pad-Steam de preparación al ancho de la marca Küsters. En segundo lugar una impregnación con 5 gr/l de blanco óptico neutro en folular marca Küsters y secado en rame tensora de la marca Monforts de seis campos. Para el manipulado en el laboratorio, se cortó en retales de 80\*80 centímetros, y se revisaron para desechar los que presentasen fallos de tejido, manchas y otros defectos.

Como pigmentos se empleó la selección utilizada en la sección de estampación de Colortex, de la gama IMPERON de la firma comercial DyStar. Son dispersiones acuosas de 10 pigmentos unitarios y de una mezcla de pigmentos. Se encuentran reflejadas en la tabla 1:

COLOUR INDEX	DENOMINACIÓN COMERCIAL	FAMILIA QUÍMICA
Pigment yellow 17 (21105)	Amarillo IMPERON K-3G	3,3'-Diclorobencidina, diazoico
Pigment yellow 83 (21108)	Amarillo IMPERON KR	3,3'-Diclorobencidina, diazoico
Pigment orange 34 (21115)	Anaranjado IMPERON KB	3,3'-Diclorobencidina, diazoico
Pigment yellow 83 + Pigment red 146 + Pigment blue 15:1	Pardo IMPERON K-BL	Mix
Pigment red 146 (12485)	Rojo IMPERON KB	Naftaleno, monoazoico
Pigment red 122 (73915)	Rosa brillante IMPERON K3BL	Quinacridina
Pigment violet 23 (51319)	Violeta IMPERON K-B	3-Amino-9-etilcarbazol
Pigment blue 15:1 (74160)	Azul IMPERON KB	Ftalocianina cobre monocloro
Pigment blue 15 (74160)	Azul IMPERON KBG	Ftalocianina cobre
Pigment green 7 (74260)	Verde IMPERON KG 125%	Ftalocianina cobre con 15 ó 16 cloros
Pigment black 7 (77266)	Negro IMPERON KGF nuevo	Casi carbón puro

Tabla 1: Gama de pigmentos a emplear en el presente trabajo

A continuació (figuras 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10) se exponen las estructuras químicas de los 9 pigmentos unitarios (el Pardo IMPERON K-BL es una mezcla del Yellow 83, Red 146 y Blue 15:1 y el Negro IMPERON KGF es carbono casi puro).

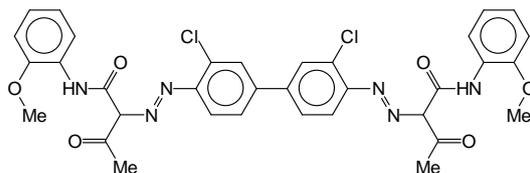


Figura 2: Estructura química del C.I.Pigment yellow 17

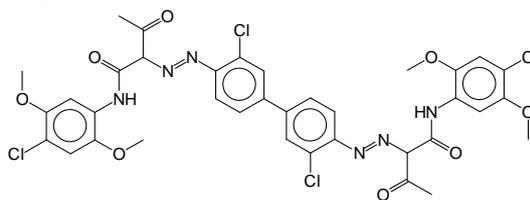


Figura 3: Estructura química del Pigment yellow 83

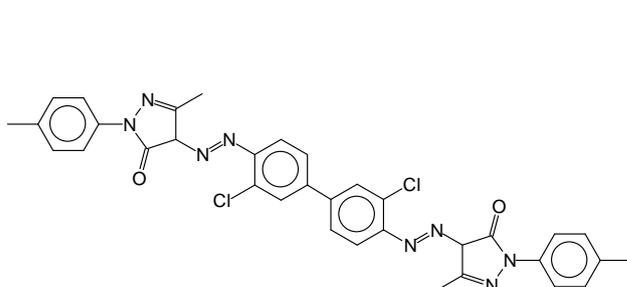


Figura 4: Estructura química del C.I.Pigment orange 34

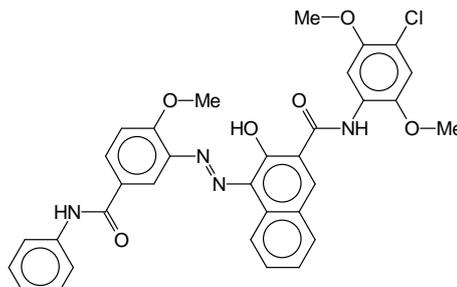


Figura 5: Estructura química del C.I.Pigment red 146

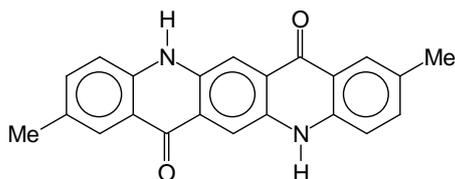


Figura 6: Estructura química del C.I.Pigment red 122

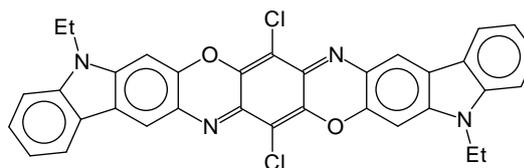


Figura 7: Estructura química del C.I.Pigment violet 23

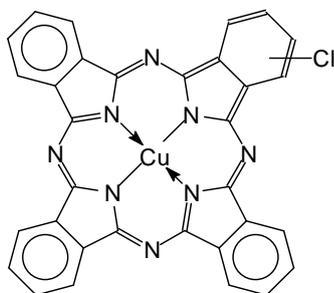


Figura 8: Estructura química del C.I.Pigment blue 15:1

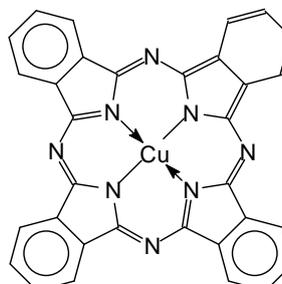


Figura 9: Estructura química del C.I.Pigment blue 15

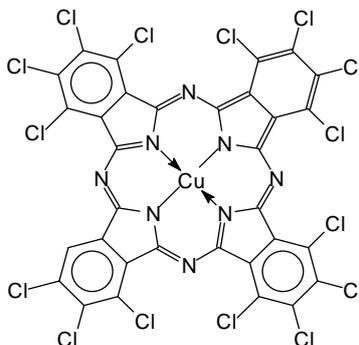


Figura 10: Estructura química del C.I.Pigment green 7

Se emplearon dos pastas de estampación de pigmentos, que difieren básicamente en la concentración de ligante y fijador que contienen. La primera, con la concentración mínima de ligante (50 gr /Kg) es empleada para colores claros y medios. La segunda contiene una elevada concentración de ligante (400 gr/Kg) y se emplea para reforzar la cantidad de ligante en colores oscuros, para mantener la proporción de 1 a 3 entre las concentraciones del pigmento y del ligante. En todos los casos se mantiene la proporción de 1 a 10 entre las concentraciones de fijador y ligante. Las recetas de estas dos pastas de estampación empleadas se encuentran en la tabla 2.

PASTA1	PASTA2	PRODUCTO (PROVEEDOR)	FUNCIÓN, FAMILIA QUÍMICA
905,00	463,50	Agua corregida	
1,50	3,00	Nofome DP (Bayer Chemicals, S.L.)	Antiespumante, emulsión de siliconas
1,00	1,00	Preventol D6 (Bayer Chemicals, S.L.)	Biocida, isotiazolinonas y glycol/formaldeido
2,50	2,50	Hidróxido amónico	Alcali volátil
5,00	40,00	Acrifix ML (Bayer Chemicals, S.L.)	Fijador, condensado de melamina/formol
0,00	3,00	Emulsionante DF (Minerva Color, S.A.)	Emulsionante, derivado de alquilfenol etoxilado
0,00	40,00	Urea	Retención de humedad
50,00	400,00	Rhodopas D912 (Rhodia Iberia, S.A.)	Ligante, emulsión acuosa de copolímero acrílico
30,00	42,00	Clear LA-2 (Minerva Color, S.A.)	Espesante, sal amoniacal de ácido poliacrílico
5,00	5,00	(Minerva Color, S.A.)	Perfilante, polímero de poliuretano
1000,00	1000,00		

Tabla 2: Recetas de las dos pastas de estampación a emplear en el presente trabajo

Las cantidades están expresadas en gramos por kilogramo de pasta. Junto al nombre del producto, se encuentra entre paréntesis el nombre de la empresa suministradora. En la última columna se detalla la función que cumple el producto, junto con una breve descripción de la familia química.

### 3.3.- Metodología

De la cocina de colores de la sección de estampación de Colortex se tomaron 120 Kg de la PASTA1 y 20 Kg de la PASTA2 de sendas preparaciones industriales convenientemente comprobadas, en cuanto a viscosidad y rendimiento colorístico. De la misma cocina de colores se tomaron muestras de 250 gramos de cada uno de los 11 pigmentos relacionados en el punto anterior. Se tuvo en cuenta que la muestra se tomase de barriles por abrir de lotes que estuviesen siendo utilizados industrialmente sin incidencias durante al menos una semana.

Se pesaron muestras de pastas de estampación de 1 Kg con cada uno de los pigmentos, a 10 concentraciones diferentes entre 0 y 90 gr/Kg. Para mantener la proporción de 1 a 3 entre las concentraciones de pigmento y ligante en colores oscuros se empleó la adecuada mezcla de las PASTA1 y PASTA2. Las recetas de las 10 muestras por cada pigmento se encuentran detalladas en la tabla 3. Las cantidades están expresadas en gramos por kilogramo de pasta.

MUESTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pigmento	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
Pasta1	1000,00	999,85	999,70	999,40	998,50	995,50	985,00	851,43	560,00	268,57
Pasta2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	118,57	380,00	641,43
TOTAL	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Tabla 3: Recetas de las 10 concentraciones de pigmento a emplear.

Pese a que el pesado de muestras de 1 Kg minimiza la posibilidad de error por la sensibilidad de la balanza empleada, se decidió que las muestras más claras no se pesasen a partir del pigmento concentrado, sino a partir de la muestra número 7 (15,00 gr/Kg de pigmento) una vez convenientemente homogeneizada por agitación. La tabla 4 refleja la receta de pesaje de las 4 muestras mas claras. Las cantidades están expresadas en gramos por kilogramo de pasta.

MUESTRA	2	3	4	5
Muestra7	10,00	20,00	40,00	100,00
Pasta1	990,00	980,00	960,00	900,00
TOTAL	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Tabla 4: Recetas de las 4 concentraciones menos concentradas de pigmento .

Se homogeneizó por agitación con una batidora doméstica cada una de las muestras de 1 Kg pesadas, cuidando de limpiar el instrumento con agua corregida entre muestra y muestra. Se controló que ninguna muestra convenientemente pesada y agitada estuviese por estampar más de 6 horas, pese a que en las recetas existen productos para evitar el secado de estas y la proliferación de bacterias que puedan deteriorarlas.

Para la estampación de las muestras se toma un retal del tejido preparado a tal efecto y se adhiere por los bordes con cinta adhesiva de carroceros a la superficie de la máquina de estampar del laboratorio, para evitar que se formen pliegues o que se pueda desplazar. Se toma el marquito, convenientemente limpio y perfectamente seco, y se coloca sobre el retal, de forma que las diez pastillas rectangulares grabadas en él estén perpendiculares a la varilla y paralelas al sentido de marcha de esta. En el tintero del marquito, ante cada una de las pastillas, se deposita cada una de las concentraciones de un pigmento, en orden creciente, de forma que un único pase de varilla estampará las 10 concentraciones del pigmento. Se toma la varilla de acero de 8 mm, se coloca sobre el electroimán junto a las pastas depositadas, y se hace avanzar por el marquito a velocidad 8,3 m/min y a posición 3 de presión magnética. Una vez realizada el pase de la varilla, se retira el marquito con la varilla y los restos de las pastas, se limpia con agua a presión y se seca con aire caliente. Se retira la cinta de carroceros para liberar el retal de la máquina. En la figura 11 es posible apreciar la operación de estampar de forma esquemática.

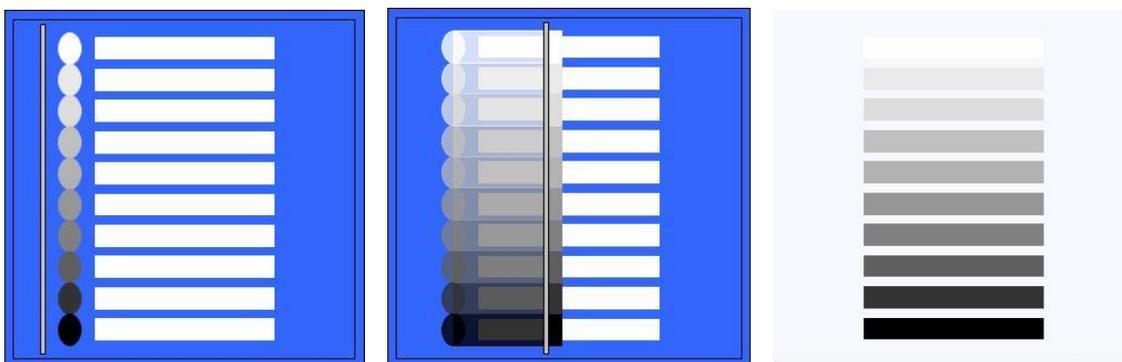


Figura 11: Esquema del método operatorio para estampar las 10 concentraciones de pigmento al mismo tiempo.

Se seca el retal con las 10 estampaciones en la estufa de laboratorio a 150°C durante 3 minutos. Se marcan cada una de las estampaciones con la concentración y el nombre del pigmento empleado. Se deja reposar la muestra en una habitación oscura durante al menos 24 horas para que el retal se acondicione a temperatura y humedad ambiente (21°C  $\pm$ 3°C, 65% HR  $\pm$ 5%).

Para la lectura de las muestras en el espectrofotómetro se realizan tres pliegues al retal, de forma que cada una de las concentraciones tenga 8 capas de tejido. Esto se realiza para que la muestra a leer sea lo suficientemente gruesa para que el haz de luz no llegue al otro extremo, y se cumpla la restricción impuesta por la Ley de Kubelka-Munk: la muestra debe ser lo suficientemente gruesa para que la reflectancia del fondo (portamuestras) no tenga influencia, y de esta manera la reflectancia obtenida por el espectrofotómetro es la reflectancia intrínseca ( $\rho_{\infty}$ ). La geometría de medida del aparato es 8°/difusa con esfera integradora, con el componente especular excluido.

Toda esta serie de operaciones realizadas se repite de nuevo partiendo completamente de cero: se vuelven a tomar las pastas de nuevas preparaciones y las muestras de pigmentos de nuevos lotes, se vuelven a pesar las muestras de 1 Kg, se vuelven a estampar y secar, y se vuelven a leer en el espectrofotómetro. Las muestras y resultados de la primera tanda se marcan como SERIE A y las muestras y resultados de la segunda tanda se marcan como SERIE B. La futura comparación entre los resultados de ambas series permitirá detectar y corregir errores de operación y/o el mal estado de alguna de las muestras tomadas.

## 4.- DATOS EXPERIMENTALES

Como resultados de las operaciones realizadas en el punto anterior, se obtienen las reflectancias de cada una de las concentraciones de cada uno de los pigmentos, duplicadas en dos series, A y B. Para poder utilizar, en los subsiguientes cálculos, tablas normalizadas de iluminantes y observadores, se han obtenido las reflectancias de 400 a 700 nm, en intervalos de 10 nm.

A fin de no sumir al lector en un mar de datos que, ellos solos realmente aportan poca información útil, se mostrarán los datos de un solo pigmento, a modo de ejemplo de todos los datos obtenidos de toda la gama. Para ello se ha elegido el C.I.Pigment blue 15. El resto de datos se pueden consultar en el archivo MicrosoftExcel [1-Lecturas reflectancia.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

A continuación se muestran las reflectancias del citado C.I.Pigment blue 15, en la tabla 5 (serie A) y en la tabla 6 (serie B).

$\lambda$ (nm)	Pigment blue 15 – REFLECTANCIAS DE LA SERIE A									
	$g_{\text{pigmento}} / Kg_{\text{pasta}}$									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
400	0,2109	0,2036	0,1994	0,1936	0,1780	0,1442	0,0957	0,0734	0,0562	0,0473
410	0,4429	0,4295	0,4194	0,4031	0,3614	0,2791	0,1684	0,1203	0,0832	0,0645
420	0,8118	0,7824	0,7561	0,7106	0,6120	0,4378	0,2379	0,1607	0,1044	0,0768
430	1,0575	1,0105	0,9711	0,9034	0,7712	0,5483	0,2991	0,2011	0,1283	0,0919
440	1,1275	1,0832	1,0492	0,9899	0,8730	0,6624	0,3989	0,2794	0,1827	0,1306
450	1,0772	1,0478	1,0231	0,9773	0,8867	0,7107	0,4652	0,3384	0,2278	0,1644
460	1,0065	0,9822	0,9619	0,9232	0,8465	0,6932	0,4686	0,3453	0,2341	0,1689
470	0,9737	0,9507	0,9316	0,8944	0,8210	0,6746	0,4572	0,3363	0,2266	0,1619
480	0,9527	0,9285	0,9073	0,8671	0,7901	0,6406	0,4234	0,3064	0,2023	0,1417
490	0,9248	0,8966	0,8724	0,8281	0,7454	0,5914	0,3762	0,2661	0,1707	0,1167
500	0,9174	0,8800	0,8502	0,7979	0,7035	0,5385	0,3240	0,2223	0,1381	0,0920
510	0,9066	0,8550	0,8171	0,7549	0,6467	0,4718	0,2647	0,1754	0,1051	0,0689
520	0,8965	0,8222	0,7732	0,6986	0,5753	0,3941	0,2034	0,1298	0,0755	0,0498
530	0,8885	0,7823	0,7206	0,6330	0,4960	0,3161	0,1495	0,0922	0,0532	0,0365
540	0,8871	0,7388	0,6640	0,5638	0,4176	0,2472	0,1078	0,0653	0,0388	0,0285
550	0,8864	0,6862	0,5986	0,4882	0,3406	0,1873	0,0766	0,0467	0,0294	0,0236
560	0,8857	0,6264	0,5279	0,4117	0,2707	0,1392	0,0556	0,0355	0,0245	0,0211
570	0,8864	0,5743	0,4693	0,3526	0,2215	0,1085	0,0446	0,0303	0,0227	0,0203
580	0,8874	0,5379	0,4303	0,3156	0,1927	0,0924	0,0399	0,0288	0,0228	0,0207
590	0,8902	0,5172	0,4086	0,2955	0,1778	0,0847	0,0382	0,0287	0,0237	0,0217
600	0,8901	0,4974	0,3886	0,2773	0,1646	0,0780	0,0370	0,0289	0,0247	0,0228
610	0,8905	0,4854	0,3765	0,2667	0,1571	0,0746	0,0370	0,0299	0,0263	0,0245
620	0,8927	0,4846	0,3755	0,2654	0,1558	0,0741	0,0376	0,0310	0,0278	0,0260
630	0,8943	0,4874	0,3780	0,2674	0,1570	0,0748	0,0383	0,0319	0,0289	0,0271
640	0,8959	0,4943	0,3847	0,2731	0,1610	0,0771	0,0397	0,0333	0,0303	0,0284
650	0,8963	0,5094	0,4000	0,2867	0,1706	0,0820	0,0413	0,0342	0,0309	0,0290
660	0,8972	0,5286	0,4197	0,3044	0,1835	0,0885	0,0429	0,0349	0,0312	0,0290
670	0,8975	0,5369	0,4284	0,3127	0,1895	0,0916	0,0437	0,0349	0,0309	0,0287
680	0,8985	0,5323	0,4237	0,3083	0,1862	0,0896	0,0429	0,0344	0,0305	0,0284
690	0,9004	0,5215	0,4121	0,2975	0,1781	0,0855	0,0419	0,0343	0,0308	0,0288
700	0,9178	0,5126	0,4009	0,2860	0,1694	0,0814	0,0421	0,0356	0,0328	0,0308

Tabla 5: Reflectancias de la serie A del C.I.Pigment Blue 15

$\lambda$ (nm)	Pigment blue 15 - REFLECTANCIAS DE LA SERIE B									
	$gr_{pigmento} / Kg_{pasta}$									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
400	0,2097	0,2049	0,2020	0,1899	0,1751	0,1411	0,0942	0,0703	0,0551	0,0477
410	0,4430	0,4313	0,4219	0,3978	0,3592	0,2735	0,1663	0,1153	0,0817	0,0658
420	0,8139	0,7843	0,7583	0,7085	0,6133	0,4296	0,2355	0,1550	0,1029	0,0786
430	1,0582	1,0106	0,9707	0,9040	0,7736	0,5390	0,2960	0,1943	0,1267	0,0944
440	1,1230	1,0817	1,0468	0,9903	0,8743	0,6538	0,3940	0,2711	0,1810	0,1346
450	1,0775	1,0465	1,0198	0,9776	0,8869	0,7033	0,4593	0,3288	0,2260	0,1695
460	1,0074	0,9813	0,9584	0,9230	0,8463	0,6866	0,4625	0,3358	0,2325	0,1742
470	0,9751	0,9501	0,9282	0,8940	0,8208	0,6680	0,4511	0,3268	0,2248	0,1673
480	0,9538	0,9272	0,9053	0,8668	0,7904	0,6339	0,4176	0,2974	0,2006	0,1467
490	0,9261	0,8960	0,8710	0,8281	0,7460	0,5843	0,3712	0,2577	0,1691	0,1213
500	0,9188	0,8802	0,8492	0,7979	0,7045	0,5310	0,3199	0,2148	0,1365	0,0959
510	0,9080	0,8560	0,8171	0,7552	0,6483	0,4638	0,2615	0,1689	0,1035	0,0717
520	0,8978	0,8242	0,7747	0,6993	0,5776	0,3859	0,2011	0,1245	0,0742	0,0516
530	0,8896	0,7858	0,7237	0,6341	0,4987	0,3081	0,1479	0,0880	0,0522	0,0375
540	0,8883	0,7443	0,6687	0,5655	0,4204	0,2399	0,1065	0,0622	0,0380	0,0290
550	0,8880	0,6939	0,6050	0,4907	0,3429	0,1808	0,0753	0,0445	0,0289	0,0236
560	0,8872	0,6361	0,5364	0,4151	0,2724	0,1337	0,0545	0,0338	0,0241	0,0211
570	0,8882	0,5855	0,4789	0,3564	0,2227	0,1040	0,0434	0,0289	0,0223	0,0203
580	0,8894	0,5501	0,4407	0,3195	0,1936	0,0885	0,0388	0,0275	0,0224	0,0209
590	0,8922	0,5300	0,4193	0,2995	0,1784	0,0809	0,0371	0,0275	0,0232	0,0219
600	0,8921	0,5105	0,3995	0,2814	0,1650	0,0745	0,0359	0,0277	0,0241	0,0231
610	0,8926	0,4989	0,3875	0,2707	0,1573	0,0713	0,0358	0,0287	0,0258	0,0249
620	0,8947	0,4981	0,3864	0,2694	0,1562	0,0709	0,0365	0,0297	0,0272	0,0264
630	0,8960	0,5009	0,3889	0,2715	0,1573	0,0716	0,0372	0,0307	0,0284	0,0276
640	0,8976	0,5077	0,3956	0,2773	0,1614	0,0738	0,0386	0,0320	0,0297	0,0290
650	0,8978	0,5225	0,4108	0,2907	0,1710	0,0784	0,0402	0,0328	0,0304	0,0296
660	0,8986	0,5414	0,4303	0,3086	0,1840	0,0846	0,0419	0,0334	0,0305	0,0295
670	0,8989	0,5495	0,4389	0,3167	0,1902	0,0876	0,0425	0,0334	0,0302	0,0292
680	0,9000	0,5452	0,4343	0,3123	0,1868	0,0857	0,0418	0,0330	0,0299	0,0289
690	0,9019	0,5343	0,4231	0,3016	0,1788	0,0816	0,0408	0,0329	0,0301	0,0292
700	0,9195	0,5262	0,4120	0,2902	0,1698	0,0778	0,0408	0,0341	0,0321	0,0314

Tabla 6: Reflectancias de la serie B del C.I.Pigment Blue 15

Los datos de las reflectancias obtenidas se pueden representar gráficamente los datos, ordenados por concentraciones (figuras 12 y 13). Visualmente se comprueba que concentraciones crecientes proporcionan curvas de reflectancias decrecientes, que no se cruzan. Se puede observar el efecto de fluorescencia que proporciona el blanco óptico del sustrato, al emitir entre 430 y 460 nm más energía de la que le llega. Estos absorben en la región ultravioleta (350 a 400 nm) y la vuelven a radiar en la región espectral visible.

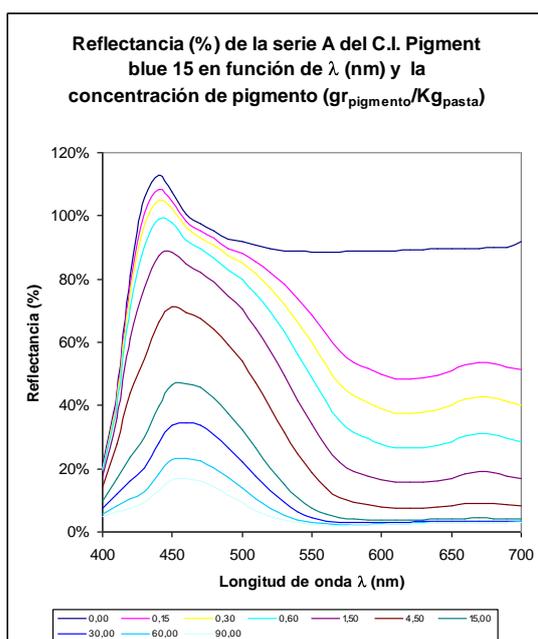


Figura 12: Reflectancias de la serie A del C.I.Pigment Blue 15

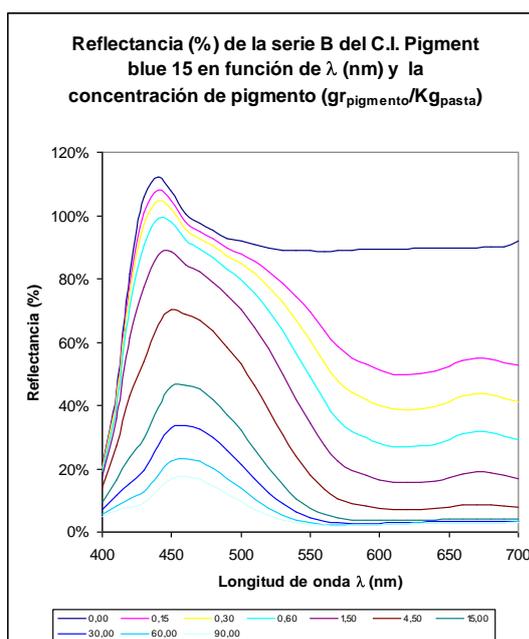


Figura 13: Reflectancias de la serie B del C.I.Pigment Blue 15

## 5.- CÁLCULOS

Al igual que el punto anterior, se tomará el C.I.Pigment blue 15 como ejemplo de todas las operaciones de cálculo realizadas sobre los datos de toda la gama, a fin de no abrumar con series interminables de tablas de cálculos de todos los pigmentos. Al final de cada apartado se ofrece un resumen de los resultados de dichos cálculos para toda la gama de pigmentos.

### 5.1.- Cálculo de las diferencias de color entre series de reflectancias.

Como método para detectar posibles errores que eventualmente se hayan podido producir en la parte experimental, se va a proceder al cálculo de las diferencias de color entre mismas concentraciones de pigmento de las dos series. Para ello primero se calculan los valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 de cada una de las series, tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador 10° (observador colorimétrico CIE XYZ 1964)

	gr <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
X	86,35	60,12	51,79	42,43	31,32	20,01	11,07	7,90	5,53	4,31
Y	90,01	68,60	60,79	51,37	39,18	25,50	13,61	9,26	6,04	4,44
Z	106,84	103,39	100,56	95,49	85,48	66,92	42,35	30,34	20,15	14,43
x	0,305	0,259	0,243	0,224	0,201	0,178	0,165	0,166	0,174	0,186
y	0,318	0,296	0,285	0,271	0,251	0,227	0,203	0,195	0,190	0,192
F1	0,9693	0,8591	0,8174	0,7649	0,6913	0,5954	0,4888	0,4367	0,3878	0,3569
F2	0,9655	0,8819	0,8471	0,8009	0,7318	0,6341	0,5143	0,4524	0,3923	0,3542
F3	0,9985	0,9877	0,9786	0,9618	0,9270	0,8543	0,7335	0,6564	0,5726	0,5124
L*	96,00	86,30	82,26	76,90	68,88	57,56	43,66	36,48	29,51	25,09
a*	1,89	-11,40	-14,83	-17,99	-20,23	-19,35	-12,78	-7,84	-2,25	1,34
b*	-6,60	-21,15	-26,30	-32,20	-39,05	-44,05	-43,84	-40,79	-36,07	-31,64
C* <sub>ab</sub>	6,87	24,03	30,19	36,88	43,97	48,11	45,66	41,54	36,14	31,67
h <sub>ab</sub>	285,96	241,67	240,57	240,80	242,62	246,29	253,75	259,12	266,42	272,43

Tabla 7: Valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 de la serie A del C.I.Pigment Blue 15

	gr <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
X	86,48	60,99	52,49	42,70	31,41	19,54	10,89	7,62	5,46	4,41
Y	90,16	69,31	61,37	51,60	39,32	24,91	13,41	8,91	5,95	4,56
Z	106,84	103,32	100,35	95,46	85,54	66,11	41,82	29,44	19,97	14,89
x	0,305	0,261	0,245	0,225	0,201	0,177	0,165	0,166	0,174	0,185
y	0,318	0,297	0,286	0,272	0,252	0,225	0,203	0,194	0,190	0,191
F1	0,9698	0,8633	0,8211	0,7665	0,6919	0,5907	0,4861	0,4316	0,3861	0,3596
F2	0,9661	0,8850	0,8498	0,8021	0,7326	0,6292	0,5118	0,4467	0,3905	0,3573
F3	0,9986	0,9875	0,9779	0,9618	0,9272	0,8509	0,7304	0,6498	0,5709	0,5177
L*	96,06	86,66	82,57	77,04	68,99	56,99	43,37	35,82	29,29	25,45
a*	1,87	-10,87	-14,34	-17,77	-20,35	-19,25	-12,84	-7,54	-2,18	1,13
b*	-6,50	-20,50	-25,63	-31,94	-38,92	-44,34	-43,73	-40,62	-36,09	-32,07
C* <sub>ab</sub>	6,76	23,20	29,37	36,55	43,92	48,34	45,57	41,31	36,16	32,09
h <sub>ab</sub>	286,07	242,06	240,77	240,91	242,39	246,54	253,64	259,48	266,55	272,02

Tabla 8: Valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 de la serie B del C.I.Pigment Blue 15

A partir de estos datos se procede a calcular las diferencias de color entre iguales concentraciones de pigmento de las dos series. Para tomar como correctos los valores obtenidos se toman los resultados de las diferencias de color CMC (1:1) que valora la perceptibilidad por ser más estrictas que la diferencias de color CMC (2:1), que valora la aceptabilidad. Valores mayores de 1 para la diferencia de color CMC (1:1) supone que se ha cometido alguna clase de error en uno de los pasos de la parte experimental (toma de muestra, pesado, estampado, secado), y conlleva automáticamente la realización de una tercera serie completa para averiguar que valores son los correctos y desechar la serie errónea. Valores menores de 1 para la diferencia de color CMC (1:1) se dan como correctos.

	grpigmento/ Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
$\Delta E^*$	0,124	0,914	0,891	0,364	0,206	0,647	0,319	0,746	0,229	0,605
$\Delta L^*$	-0,063	-0,356	-0,310	-0,139	-0,101	0,569	0,292	0,660	0,214	-0,364
$\Delta a^*$	0,018	-0,531	-0,494	-0,218	0,125	-0,102	0,060	-0,299	-0,077	0,214
$\Delta b^*$	-0,106	-0,653	-0,673	-0,256	-0,129	0,291	-0,112	-0,173	0,028	0,433
$\Delta C^*$	0,106	0,826	0,829	0,330	0,056	-0,226	0,091	0,225	-0,023	-0,424
$\Delta H^*$	-0,012	-0,160	-0,101	-0,066	0,170	-0,210	0,089	-0,262	-0,079	0,231
$S_L$	1,460	1,401	1,375	1,337	1,274	1,170	1,010	0,909	0,795	0,712
$S_C$	1,040	1,804	2,018	2,224	2,418	2,521	2,461	2,354	2,203	2,066
f	0,734	0,997	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999
T	0,574	0,689	0,692	0,692	0,687	0,677	0,655	0,638	0,614	0,593
$S_H$	0,714	1,245	1,398	1,539	1,661	1,706	1,611	1,502	1,352	1,226
$\Delta E_{CMC(1:1)}$	0,112	0,539	0,474	0,186	0,132	0,509	0,297	0,753	0,275	0,582
$\Delta E_{CMC(2:1)}$	0,106	0,492	0,432	0,163	0,112	0,287	0,159	0,414	0,147	0,378

Tabla 9: Diferencias de color entre concentraciones iguales del C.I.Pigment Blue 15

Se puede observar en la penúltima fila de la tabla 9 que en todos los casos la diferencia de color CMC (1:1) es menor que 1, por lo que se acepta la validez de los datos obtenidos. Representando las claridades CIE 1976 (Figura 14) y las coordenadas de cromaticidad (figura 15) de ambas series se comprueba visualmente que no existen diferencias apreciables ni puntos discordantes con el resto de la serie, puntos discordantes que denotarían errores.

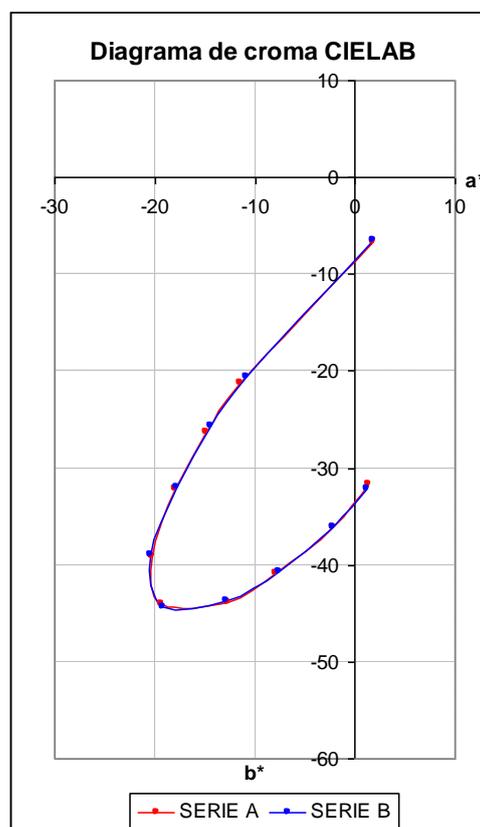
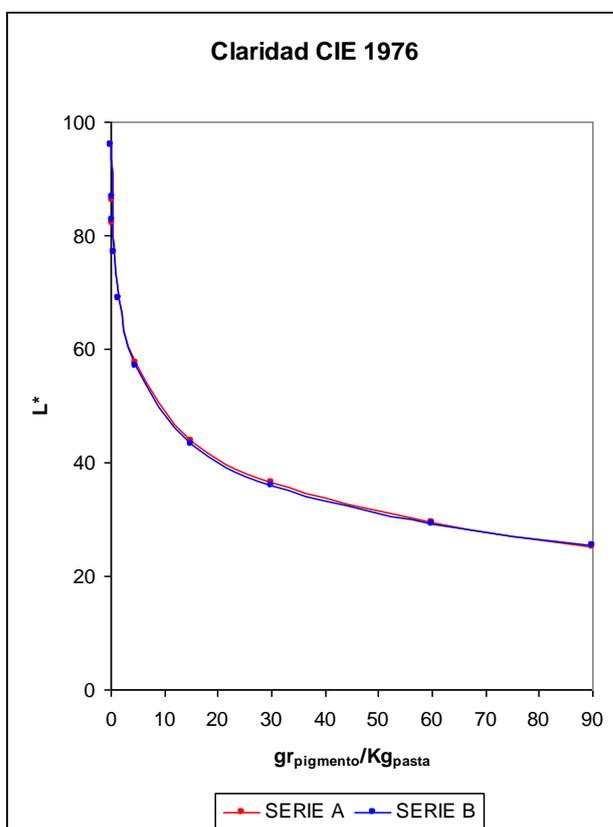


Figura 14: Claridades CIE 1976 de las dos series del C.I.Pigment Blue 15      Figura 15: Coordenadas de cromaticidad de las dos series del C.I.Pigment Blue 15

Los cálculos de las diferencias de color y sus resultados para el resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en el archivo MicrosoftExcel [1-Lecturas reflectancia.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento. En todos los casos los valores de las diferencias de color CMC (1:1) entre series son siempre menores de 1, por lo que son aceptados todos los datos como correctos.

## 5.2.- Cálculo de las medias de las reflectancias entre las series.

Una vez comprobada la validez de los datos experimentales obtenidos, se calculará la media entre las series A y B. La media obtenida será la base de todos los cálculos que se realizarán a partir de ahora. En la tabla 10 se exponen dichas medias para el C.I.Pigment blue 15.

$\lambda$ (nm)	Pigment blue 15 – MEDIA DE LAS SERIES A Y B									
	g <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
400	0,2103	0,2043	0,2007	0,1918	0,1766	0,1427	0,0950	0,0719	0,0557	0,0475
410	0,4430	0,4304	0,4207	0,4005	0,3603	0,2763	0,1674	0,1178	0,0825	0,0652
420	0,8129	0,7834	0,7572	0,7096	0,6127	0,4337	0,2367	0,1579	0,1037	0,0777
430	1,0579	1,0106	0,9709	0,9037	0,7724	0,5437	0,2976	0,1977	0,1275	0,0932
440	1,1253	1,0825	1,0480	0,9901	0,8737	0,6581	0,3965	0,2753	0,1819	0,1326
450	1,0774	1,0472	1,0215	0,9775	0,8868	0,7070	0,4623	0,3336	0,2269	0,1670
460	1,0070	0,9818	0,9602	0,9231	0,8464	0,6899	0,4656	0,3406	0,2333	0,1716
470	0,9744	0,9504	0,9299	0,8942	0,8209	0,6713	0,4542	0,3316	0,2257	0,1646
480	0,9533	0,9279	0,9063	0,8670	0,7903	0,6373	0,4205	0,3019	0,2015	0,1442
490	0,9255	0,8963	0,8717	0,8281	0,7457	0,5879	0,3737	0,2619	0,1699	0,1190
500	0,9181	0,8801	0,8497	0,7979	0,7040	0,5348	0,3220	0,2186	0,1373	0,0940
510	0,9073	0,8555	0,8171	0,7551	0,6475	0,4678	0,2631	0,1722	0,1043	0,0703
520	0,8972	0,8232	0,7740	0,6990	0,5765	0,3900	0,2023	0,1272	0,0749	0,0507
530	0,8891	0,7841	0,7222	0,6336	0,4974	0,3121	0,1487	0,0901	0,0527	0,0370
540	0,8877	0,7416	0,6664	0,5647	0,4190	0,2436	0,1072	0,0638	0,0384	0,0288
550	0,8872	0,6901	0,6018	0,4895	0,3418	0,1841	0,0760	0,0456	0,0292	0,0236
560	0,8865	0,6313	0,5322	0,4134	0,2716	0,1365	0,0551	0,0347	0,0243	0,0211
570	0,8873	0,5799	0,4741	0,3545	0,2221	0,1063	0,0440	0,0296	0,0225	0,0203
580	0,8884	0,5440	0,4355	0,3176	0,1932	0,0905	0,0394	0,0282	0,0226	0,0208
590	0,8912	0,5236	0,4140	0,2975	0,1781	0,0828	0,0377	0,0281	0,0235	0,0218
600	0,8911	0,5040	0,3941	0,2794	0,1648	0,0763	0,0365	0,0283	0,0244	0,0230
610	0,8916	0,4922	0,3820	0,2687	0,1572	0,0730	0,0364	0,0293	0,0261	0,0247
620	0,8937	0,4914	0,3810	0,2674	0,1560	0,0725	0,0371	0,0304	0,0275	0,0262
630	0,8952	0,4942	0,3835	0,2695	0,1572	0,0732	0,0378	0,0313	0,0287	0,0274
640	0,8968	0,5010	0,3902	0,2752	0,1612	0,0755	0,0392	0,0327	0,0300	0,0287
650	0,8971	0,5160	0,4054	0,2887	0,1708	0,0802	0,0408	0,0335	0,0307	0,0293
660	0,8979	0,5350	0,4250	0,3065	0,1838	0,0866	0,0424	0,0342	0,0309	0,0293
670	0,8982	0,5432	0,4337	0,3147	0,1899	0,0896	0,0431	0,0342	0,0306	0,0290
680	0,8993	0,5388	0,4290	0,3103	0,1865	0,0877	0,0424	0,0337	0,0302	0,0287
690	0,9012	0,5279	0,4176	0,2996	0,1785	0,0836	0,0414	0,0336	0,0305	0,0290
700	0,9187	0,5194	0,4065	0,2881	0,1696	0,0796	0,0415	0,0349	0,0325	0,0311

Tabla 10: Medias de reflectancias del C.I.Pigment Blue 15

Las medias de las series de reflectancias del resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en el archivo MicrosoftExcel [1-Lecturas reflectancia.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

En la figura 16 se han representado las claridades CIE 1976 de los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias de las reflectancias, tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador 10° (observador colorimétrico CIE XYZ 1964). Se observa que existen pigmentos, como los dos amarillos, que proporcionan colores con una elevada claridad incluso a concentraciones elevadas. Por el contrario existen pigmentos, como el violeta y el negro, que proporcionan colores oscuros ya a concentraciones relativamente bajas. Esta figura permite plasmar visualmente la magnitud del problema propuesto en el presente proyecto; no solamente influye la concentración de un determinado pigmento, también es determinante de que pigmento se trata. Si se estampase únicamente con pigmentos unitarios, sin mezclarlos entre sí, esta sería la solución al problema. Nos permitiría predecir que claridad CIE 1976 tendrá cualquier color unitario a cualquier concentración.

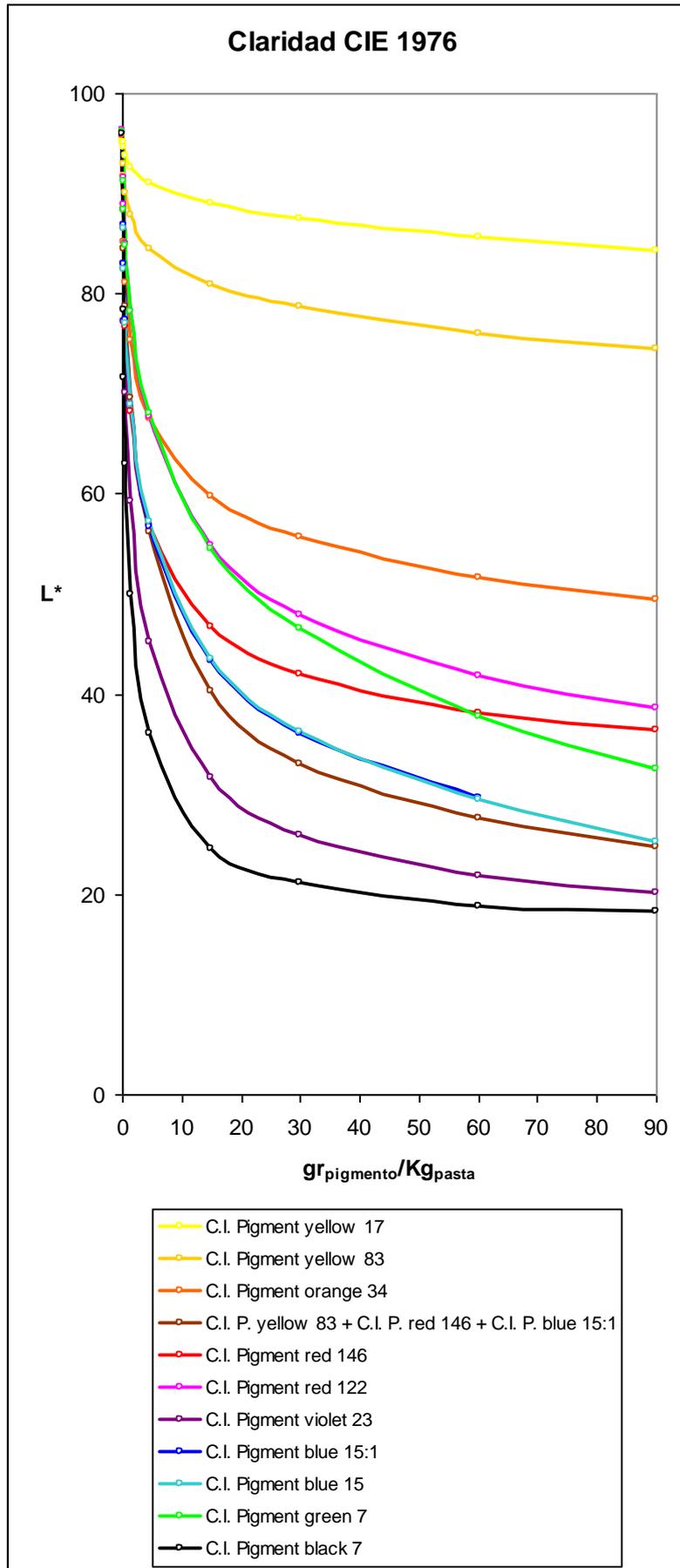


Figura 16: Claridades CIE 1976 de las medias de las series de todos los pigmentos de la gama

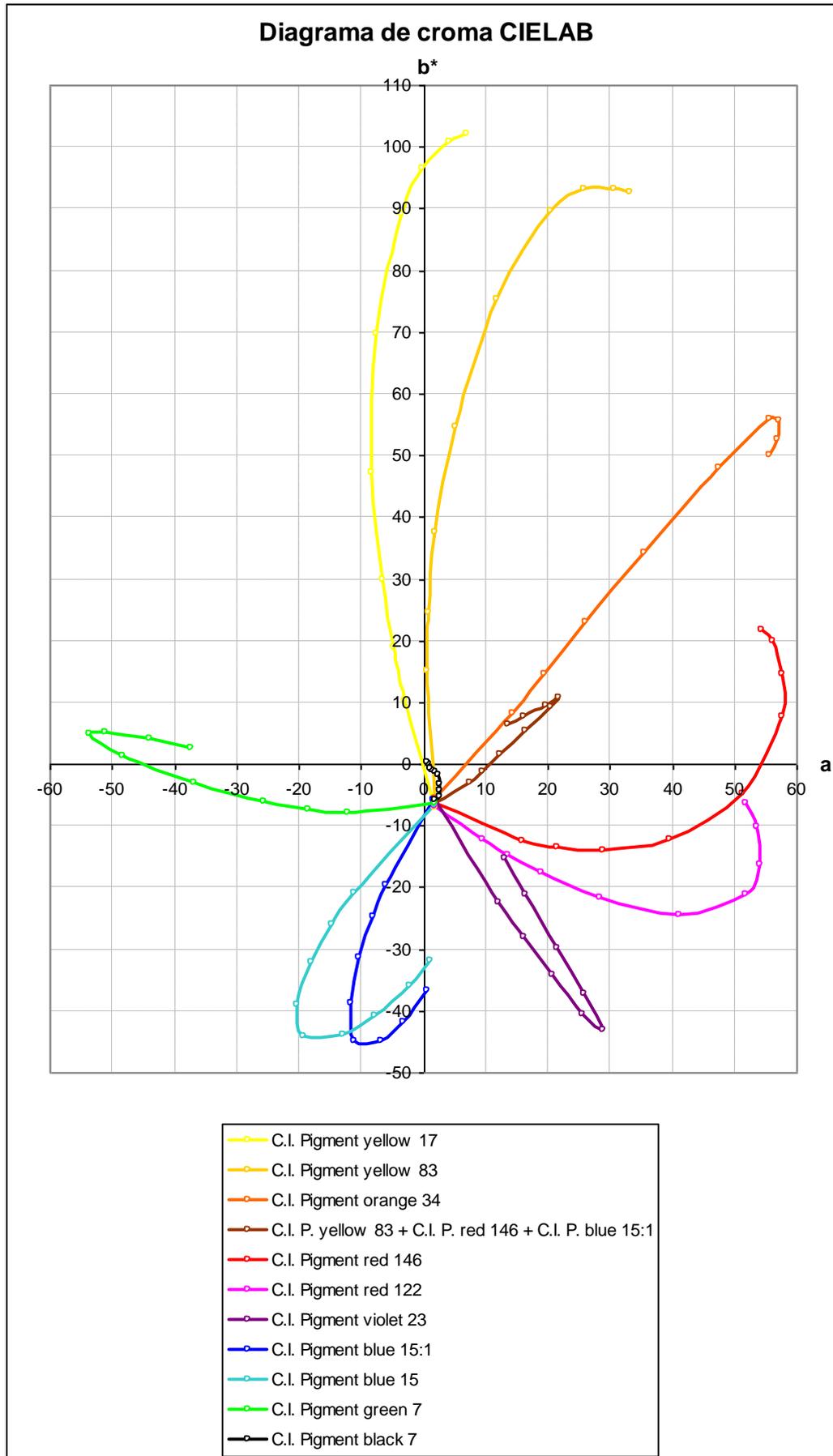


Figura 17: Coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$  de las medias de las series de todos los pigmentos de la gama

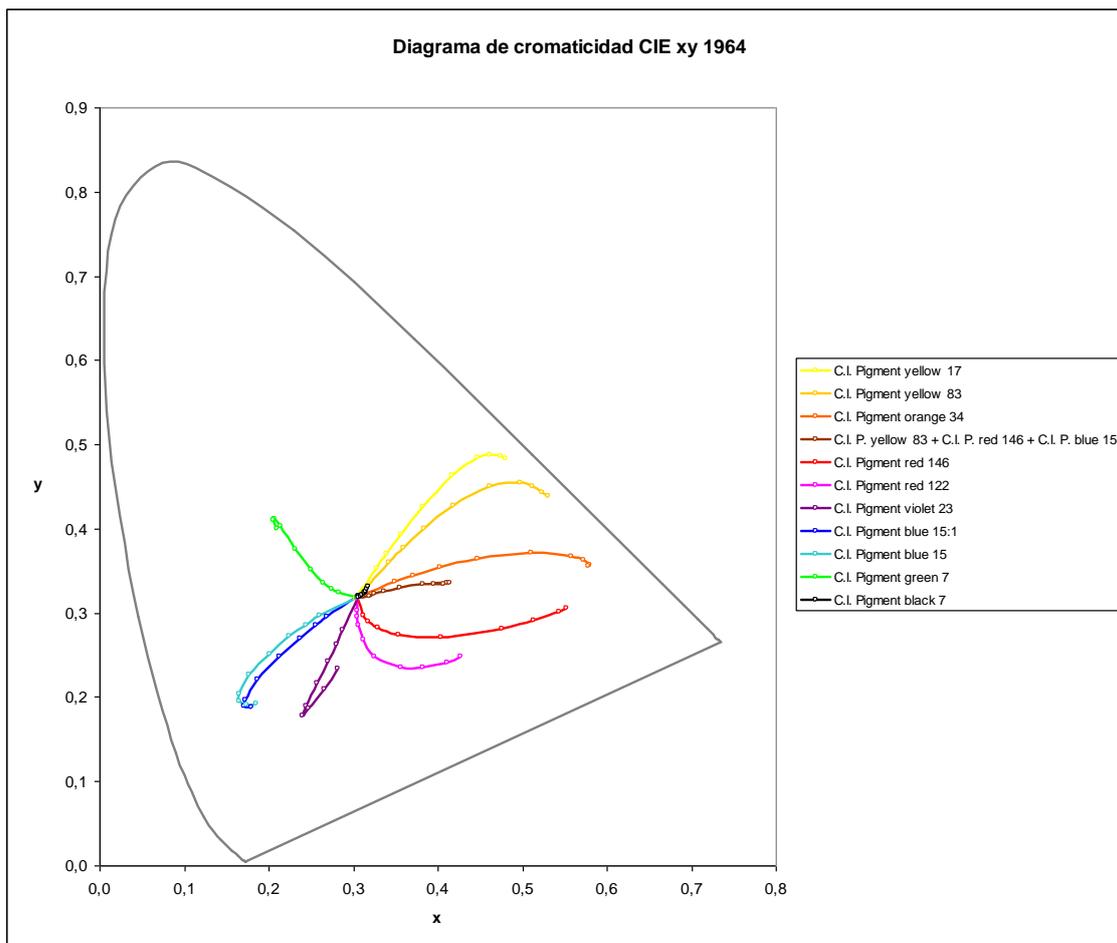


Figura 18: Coordenadas de cromaticidad x,y de las medias de las series de todos los pigmentos de la gama

En la figura 17 se ha representado en un diagrama croma CIELAB las coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$  de todos los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias de las reflectancias, y tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador  $10^\circ$  (observador colorimétrico CIE XYZ 1964).

En la figura 18 están representadas en un diagrama de cromaticidad CIE x,y 1964 las coordenadas de cromaticidad x,y de todos los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias de las reflectancias, y tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador  $10^\circ$  (observador colorimétrico CIE XYZ 1964).

En ambas figuras se puede observar que la selección de pigmentos se complementa bien; la tricromía principal (yellow 83, red 146, blue 15:1) cubre bastante bien el espacio cromático en la mayoría de los casos, y es utilizada para colores claros y medios. El black 7 es utilizado para colores oscuros, sustituyendo a alguno de los tres anteriores, ya que, como hemos visto en la figura 16 intensifica muy bien a bajas concentraciones. El resto de pigmentos se utilizan como complementarios, para obtener matices muy limpios (elevado Cromo) que no es posible obtener con la tricromía principal.

### 5.3.- Cálculo de las constantes $B(\lambda)$ de absorción sin la corrección de Saunderson.

Se procede al cálculo de cociente entre el coeficiente de absorción  $K(\lambda)$  y el coeficiente de absorción  $S(\lambda)$  para cada longitud de onda y concentración de pigmento. Para ello se emplea la fórmula [23] descrita en el apartado 2 donde la reflectancia intrínseca  $\rho_{\infty}(\lambda)$  es la media de la reflectancia (calculadas en el apartado anterior en la tabla 10):

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{[1 - \rho_{\infty}(\lambda)]^2}{2 \cdot \rho_{\infty}(\lambda)} \quad [23]$$

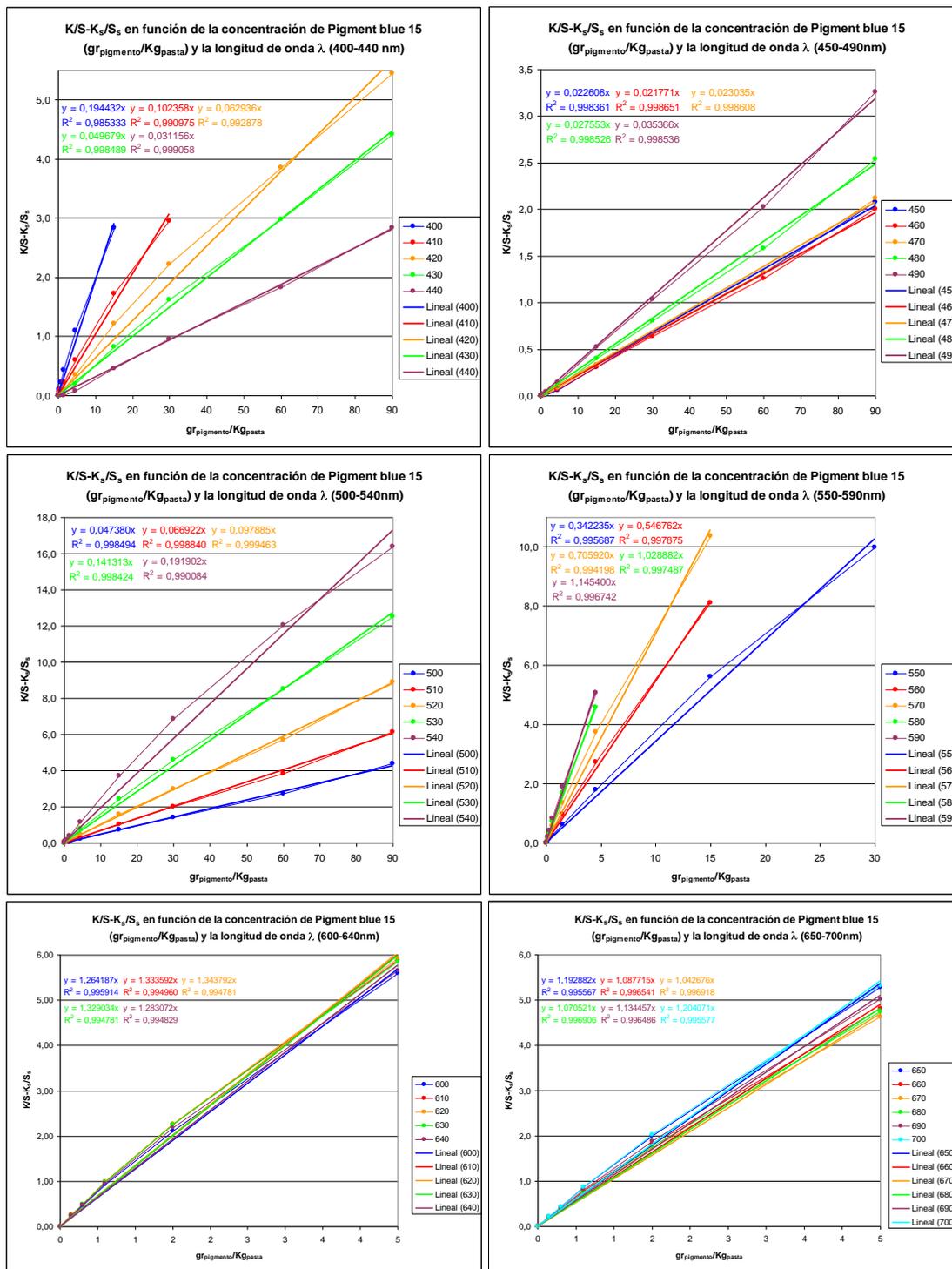
Dicho cociente  $K/S$ , para la concentración de 0 gr/Kg de pigmento es en realidad el coeficiente del sustrato  $K_s/S_s$  que se utilizará en la fórmula [30] descrita en el apartado 2, para deducir la constante  $B(\lambda)$ .

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + B(\lambda) \cdot c \quad [30]$$

Para cada concentración y longitud de onda se calcula  $K/S - K_s/S_s$  (tabla 11). Lógicamente, para la concentración 0 gr/Kg el resultado es cero, pues se resta a sí mismo. Los 10 puntos calculados en cada longitud de onda (uno por concentración de pigmentos) se ajustan a una recta ( $y = B \cdot x$ ) donde "y" es  $K/S - K_s/S_s$ , "x" es la concentración de pigmento y la pendiente de la recta la constante  $B(\lambda)$  de absorción. No hay término independiente, pues la recta debe pasar por el origen.

$\lambda$ (nm)	Pigment blue 15 – $K/S - K_s/S_s$										Const. $B(\lambda)$	Ajuste $R^2$
	gr pigmento / Kg pasta											
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00		
400	0,000	0,067	0,109	0,221	0,438	1,094	2,831	4,512	6,530	8,067	0,1944	0,9853
410	0,000	0,027	0,049	0,099	0,218	0,598	1,721	2,953	4,755	6,357	0,1024	0,9910
420	0,000	0,008	0,017	0,038	0,101	0,348	1,209	2,225	3,854	5,452	0,0629	0,9929
430	0,000	0,000	0,000	0,004	0,032	0,190	0,828	1,626	2,984	4,413	0,0497	0,9985
440	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,082	0,452	0,947	1,833	2,830	0,0312	0,9991
450	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,058	0,310	0,663	1,314	2,076	0,0226	0,9984
460	0,000	0,000	0,001	0,003	0,014	0,070	0,307	0,638	1,260	2,000	0,0218	0,9987
470	0,000	0,001	0,002	0,006	0,019	0,080	0,328	0,674	1,328	2,120	0,0230	0,9986
480	0,000	0,002	0,004	0,009	0,027	0,102	0,398	0,806	1,582	2,538	0,0276	0,9985
490	0,000	0,003	0,006	0,015	0,040	0,141	0,522	1,037	2,025	3,258	0,0354	0,9985
500	0,000	0,005	0,010	0,022	0,059	0,199	0,710	1,393	2,707	4,365	0,0474	0,9985
510	0,000	0,007	0,016	0,035	0,091	0,298	1,027	1,986	3,841	6,143	0,0669	0,9988
520	0,000	0,013	0,027	0,059	0,150	0,471	1,567	2,990	5,712	8,881	0,0979	0,9995
530	0,000	0,023	0,047	0,099	0,247	0,751	2,430	4,588	8,507	12,525	0,1413	0,9984
540	0,000	0,038	0,076	0,161	0,396	1,168	3,713	6,868	12,033	16,399	0,1919	0,9901
550	0,000	0,062	0,125	0,259	0,627	1,802	5,614	9,981	16,160	20,191	0,3422	0,9957
560	0,000	0,100	0,198	0,409	0,970	2,725	8,103	13,440	19,581	22,700	0,5468	0,9979
570	0,000	0,145	0,285	0,581	1,355	3,752	10,378	15,900	21,226	23,634	0,7059	0,9942
580	0,000	0,184	0,359	0,726	1,678	4,566	11,719	16,769	21,128	23,042	1,0289	0,9975
590	0,000	0,210	0,408	0,823	1,890	5,073	12,292	16,801	20,327	21,940	1,1454	0,9967
600	0,000	0,237	0,459	0,923	2,110	5,589	12,729	16,675	19,497	20,791	1,2642	0,9959
610	0,000	0,255	0,493	0,989	2,253	5,884	12,748	16,073	18,200	19,249	1,3336	0,9950
620	0,000	0,257	0,497	0,997	2,277	5,926	12,507	15,483	17,189	18,091	1,3438	0,9948
630	0,000	0,253	0,490	0,984	2,254	5,861	12,258	14,984	16,460	17,289	1,3290	0,9948
640	0,000	0,243	0,471	0,949	2,176	5,659	11,785	14,324	15,676	16,430	1,2831	0,9948
650	0,000	0,221	0,430	0,870	2,007	5,269	11,284	13,936	15,323	16,074	1,1929	0,9956
660	0,000	0,196	0,383	0,779	1,807	4,814	10,808	13,653	15,217	16,103	1,0877	0,9965
670	0,000	0,186	0,364	0,740	1,723	4,619	10,617	13,653	15,376	16,280	1,0427	0,9969
680	0,000	0,192	0,374	0,761	1,769	4,743	10,822	13,848	15,566	16,461	1,0705	0,9969
690	0,000	0,206	0,401	0,814	1,886	5,021	11,107	13,892	15,430	16,250	1,1345	0,9965
700	0,000	0,219	0,430	0,876	2,029	5,318	11,080	13,361	14,421	15,089	1,2041	0,9956

Tabla 11: Cálculo  $K/S - K_s/S_s$  sin corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15



Figuras 19-20-21-22-23-24: Representación gráfica de  $K/S - K_v/S_s$  frente a la concentración de C.I.Pigment blue 15 para cada longitud de onda. Representación gráfica del ajuste lineal cuya pendiente es la constante  $B(\lambda)$  de absorción, para cada longitud de onda.

Dichos puntos y ajustes lineales para cada longitud de onda se encuentran representados gráficamente en las figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24. Junto a puntos y rectas de ajuste se encuentran los modelos matemáticos del ajuste lineal, cuya pendiente es la constante  $B$  de absorción para esta longitud de onda, y el coeficiente de determinación  $R^2$ .

Se ha tomado dicho coeficiente de determinación  $R^2$  como método para determinar la bondad del ajuste lineal. Este compara los valores "y" estimados y reales, y los rangos con valor de 0 a 1. Si es 1, hay una correlación perfecta, es decir, no hay diferencia entre el valor "y" estimado y

el valor “y” real. En el otro extremo, si el coeficiente de determinación es 0, la ecuación de regresión no es útil para predecir un valor “y”.

Se ha tomado como ajuste correcto el que ofrece un  $R^2 \geq 0,99$ . En el caso de obtener un valor menor, se desestima el punto de concentración de pigmento más elevada y se recalcula. Se repite dicha operación hasta obtener un ajuste con valor de  $R^2 \geq 0,99$ . En el caso de no obtener ningún ajuste que cumpla dicha restricción, se tomará el ajuste realizado con las concentraciones que de un valor de de  $R^2$  mayor (por ejemplo, el ajuste de 400 nm)

En la tabla 11 se encuentran representados los valores obtenidos de  $B(\lambda)$  y  $R^2$  para el C.I.Pigment blue 15. Las concentraciones que han tenido en cuenta para el ajuste están representadas de color negro, y las que han tenido que ser eliminadas para obtener un buen ajuste lineal se encuentran representadas de color gris. En la figura 25 se encuentra representado gráficamente la constante  $B(\lambda)$  de absorción del C.I.Pigment blue 15

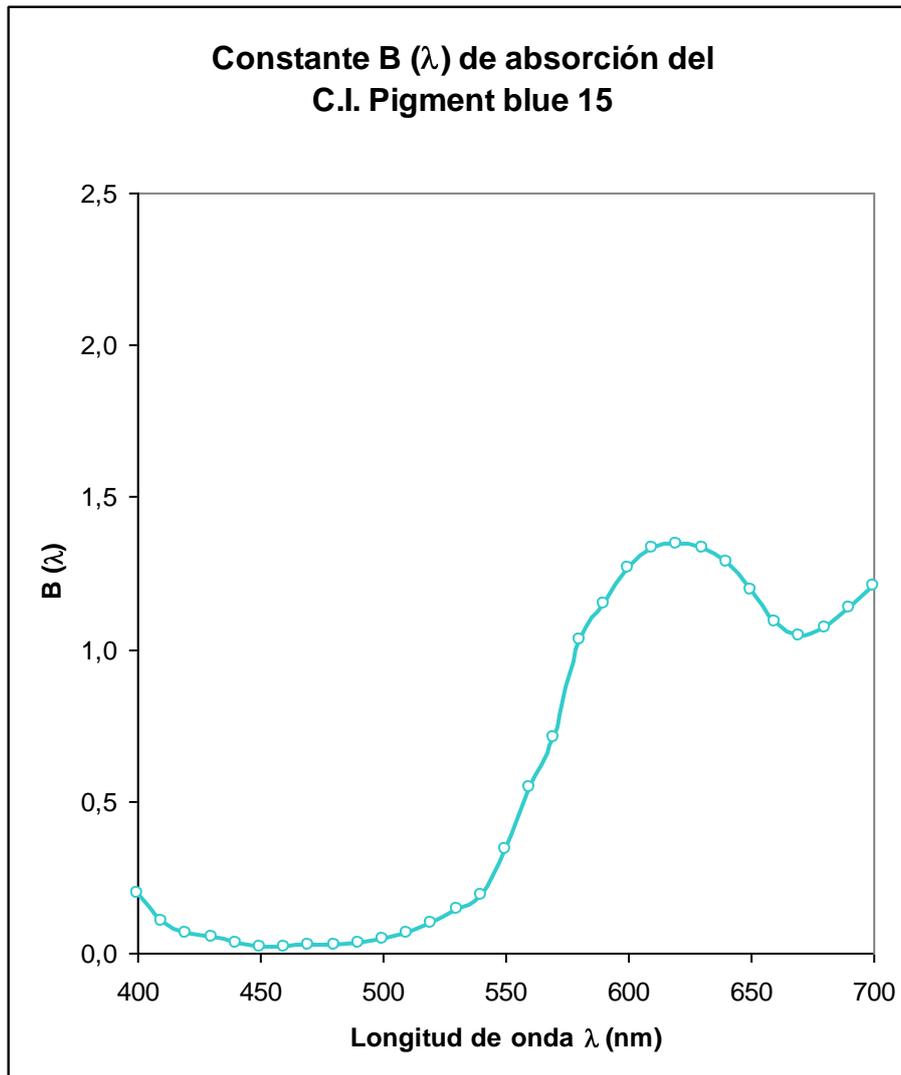


Figura 25: Representación gráfica de la constante B ( $\lambda$ ) de absorción del C.I.Pigment blue 15 calculada sin la corrección de Saunderson

Los cálculos sin la corrección de Saunderson de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción del resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en los siguientes archivos MicrosoftExcel que se encuentran en el DVD adjunto a la presente memoria:

- [2.1-Cálculos constantes B sin Saunderson \(amarillos-naranja-pardo\).xls](#) con los cálculos de yellow 17, yellow 83, orange 34 y brown mix. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.
- [2.2-Cálculos constantes B sin Saunderson \(rojo-rosa-violeta\).xls](#) con los cálculos de red 146, red 122 y violet 23. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.
- [2.3-Cálculos constantes B sin Saunderson \(azules-verde-negro\).xls](#) con los cálculos de blue 15:1, blue 15, green 7 y black 7. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

En la tabla 12 se encuentran las constantes  $B(\lambda)$  de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas sin la corrección de Saunderson. En la figura 26 se encuentran representadas gráficamente dichas constantes. Dicha tabla y representación gráfica se encuentra en el archivo MicrosoftExcel [4-Resumen constantes B.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria en la hoja titulada "SIN SAUNDERSON"

$\lambda$ (nm)	yellow 17	yellow 83	orange 34	brown mix	red 146	red 122	violet 23	blue 15.1	blue 15	green 7	black 7
400	1,0119	1,1018	0,7655	0,4150	0,2351	0,0450	0,1529	0,1530	0,1944	0,7763	2,1159
410	0,8214	0,8328	0,6570	0,3584	0,1673	0,0274	0,0893	0,0837	0,1024	0,4376	1,3813
420	0,6894	0,8083	0,6189	0,3380	0,1281	0,0208	0,0743	0,0547	0,0629	0,2714	0,9699
430	0,6109	0,8268	0,6557	0,3409	0,1306	0,0210	0,0669	0,0435	0,0497	0,1942	0,9243
440	0,4378	0,8207	0,7108	0,3396	0,1312	0,0243	0,0654	0,0321	0,0312	0,1636	0,9124
450	0,4085	0,8467	0,8116	0,3578	0,1493	0,0318	0,0735	0,0225	0,0226	0,1182	0,9559
460	0,3770	0,8293	0,9148	0,3683	0,2043	0,0419	0,0899	0,0197	0,0218	0,0820	1,0126
470	0,3148	0,7114	0,9620	0,3537	0,2382	0,0520	0,1110	0,0209	0,0230	0,0549	1,0396
480	0,1893	0,6224	0,9801	0,3508	0,2784	0,0651	0,1554	0,0255	0,0276	0,0351	1,0544
490	0,0981	0,5891	0,9774	0,3635	0,3235	0,0826	0,2536	0,0343	0,0354	0,0246	1,0720
500	0,0296	0,3712	0,9094	0,3541	0,4089	0,1049	0,3468	0,0485	0,0474	0,0220	1,0716
510	0,0080	0,2265	0,8416	0,3376	0,4601	0,1229	0,5111	0,0710	0,0669	0,0245	1,0741
520	0,0021	0,0861	0,7947	0,3341	0,5314	0,1794	0,8237	0,1060	0,0979	0,0304	1,0756
530	0,0007	0,0232	0,7333	0,3328	0,5741	0,2307	0,9922	0,1563	0,1413	0,0400	1,0729
540	0,0004	0,0066	0,5787	0,3283	0,5579	0,2471	1,0076	0,2563	0,1919	0,0552	1,0654
550	0,0002	0,0020	0,2838	0,3433	0,5620	0,2367	0,9814	0,3580	0,3422	0,0783	1,0595
560	0,0001	0,0008	0,1385	0,3691	0,7740	0,2407	0,9945	0,5486	0,5468	0,1091	1,0496
570	0,0001	0,0004	0,0492	0,3693	0,8468	0,2272	0,9476	0,8223	0,7059	0,1467	1,0410
580	0,0000	0,0002	0,0166	0,2696	0,5521	0,1467	0,7737	0,8927	1,0289	0,2100	1,0300
590	0,0000	0,0002	0,0061	0,1290	0,1473	0,0662	0,5746	0,9074	1,1454	0,3265	1,0178
600	0,0000	0,0001	0,0027	0,0896	0,0385	0,0226	0,3769	0,9347	1,2642	0,5153	1,0089
610	0,0000	0,0001	0,0015	0,0793	0,0117	0,0101	0,3764	0,9403	1,3336	0,6166	0,9967
620	0,0000	0,0001	0,0010	0,0745	0,0042	0,0048	0,4162	0,8743	1,3438	0,8429	0,9874
630	0,0000	0,0001	0,0007	0,0579	0,0018	0,0025	0,4049	0,7447	1,3290	0,8790	0,9783
640	0,0000	0,0001	0,0006	0,0544	0,0008	0,0015	0,3164	0,6108	1,2831	0,9015	0,9659
650	0,0000	0,0001	0,0005	0,0520	0,0005	0,0011	0,1837	0,4260	1,1929	0,9082	0,9578
660	0,0000	0,0001	0,0004	0,0508	0,0003	0,0008	0,1143	0,3964	1,0877	0,8546	0,9497
670	0,0000	0,0000	0,0004	0,0513	0,0002	0,0007	0,0567	0,4089	1,0427	0,7510	0,9385
680	0,0000	0,0000	0,0004	0,0534	0,0002	0,0006	0,0358	0,4607	1,0705	0,6420	0,9306
690	0,0000	0,0000	0,0003	0,0549	0,0002	0,0005	0,0222	0,4995	1,1345	0,5498	0,9218
700	0,0000	0,0000	0,0002	0,0533	0,0001	0,0004	0,0138	0,4792	1,2041	0,4772	0,9000

Tabla 12: Constantes  $B(\lambda)$  de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas sin la corrección de Saunderson

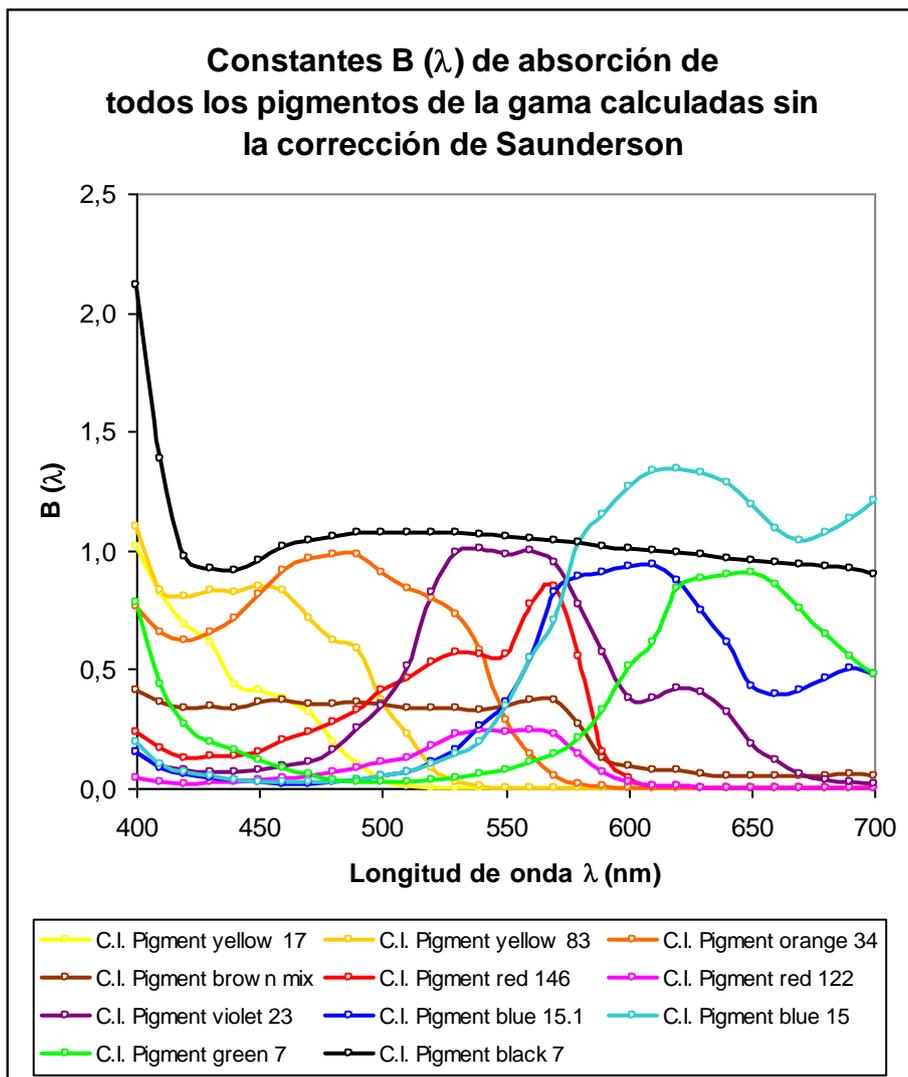


Figura 26: Representación gráfica de las constantes B ( $\lambda$ ) de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas sin la corrección de Saunderson

## 5.4.- Cálculo de las constantes $B(\lambda)$ de absorción con la corrección de Saunderson.

Se procede al cálculo de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción, aplicando previamente la corrección de Saunderson a los valores de las reflectancias. Dicha corrección de Saunderson pretende corregir la discontinuidad del índice de refracción en muestras opacas reflectoras, y se calcula mediante la fórmula [32] expuesta en el apartado 2:

$$\rho_{\infty}(\lambda) = \frac{\rho_{\infty}(\lambda) - \rho_F}{\tau_F - \rho_D \cdot [1 - \rho(\lambda)]} \quad [32]$$

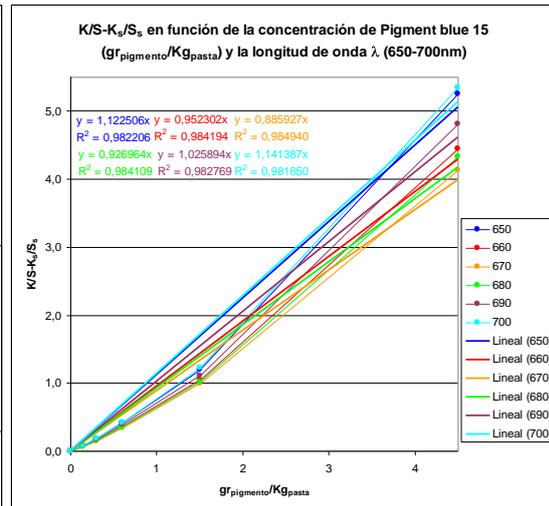
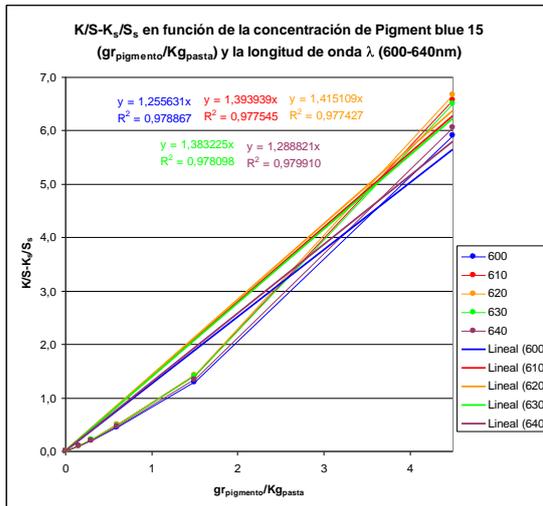
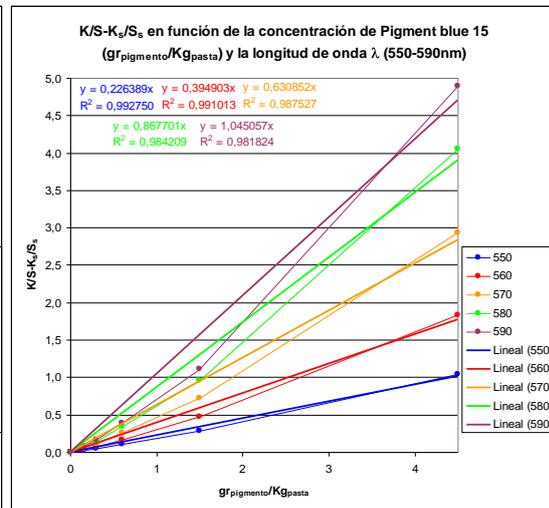
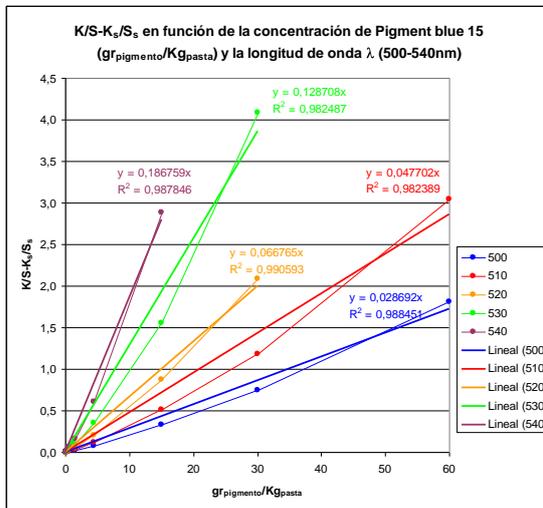
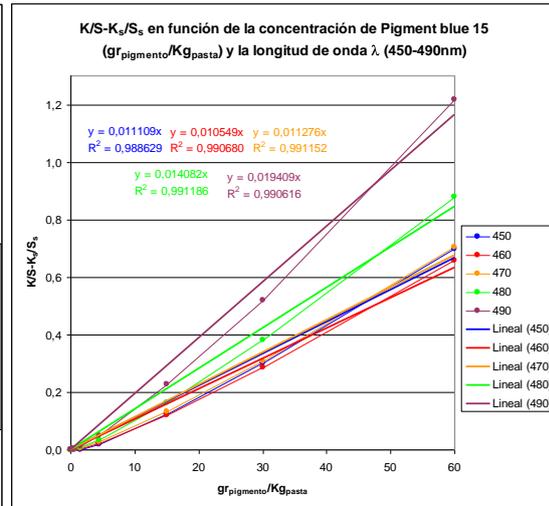
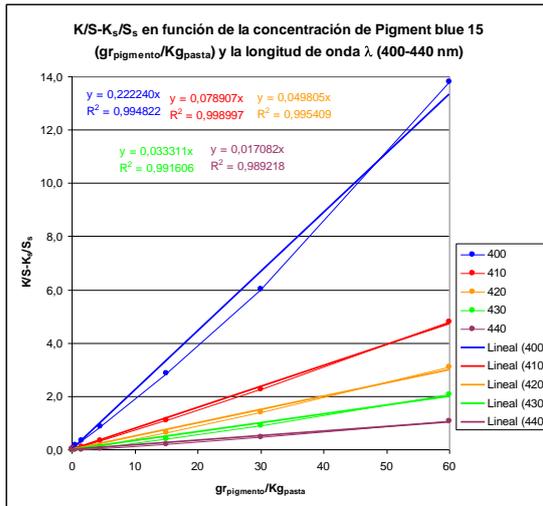
Donde:

- $\rho(\lambda)$  es el valor de reflectancia medido por un espectrofotómetro con el componente especular incluido. En el caso que nos ocupa, la media de las dos series de reflectancias calculadas en la tabla 6 del apartado 5.2.
- $\rho_{\infty}(\lambda)$  es la reflectancia intrínseca calculada por la teoría de Kubelka-Munk para muestras opacas
- $\rho_F$  es la reflectancia de Fresnel. En el caso que nos ocupa, para el cálculo se aplicará un valor de  $\rho_F = 0'04$
- $\tau_F$  es la transmitancia de Fresnel ( $\tau_F = 1 - \rho_F = 0'96$ )
- $\rho_D$  es la fracción de luz que retrocede hacia el interior al encontrar la frontera del medio. En el caso que nos ocupa, para el cálculo se aplicará un valor de  $\rho_D = 0'5$

Una vez calculada la reflectancia intrínseca  $\rho_{\infty}(\lambda)$  con la corrección de Saunderson, se procede de forma similar al apartado anterior al cálculo del coeficiente  $K/S$ , la resta del correspondiente al sustrato  $K/S - K_s/S_s$  y de su ajuste a una recta que pase por el origen.

$\lambda$ (nm)	Pigment blue 15 – $K/S - K_s/S_s$										Const. $B(\lambda)$	Ajuste $R^2$
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00		
400	0,000	0,047	0,077	0,158	0,322	0,875	2,862	6,007	13,792	30,448	0,2222	0,9948
410	0,000	0,013	0,023	0,048	0,108	0,322	1,110	2,269	4,805	8,677	0,0789	0,9990
420	0,000	0,003	0,006	0,013	0,036	0,144	0,634	1,389	3,076	5,647	0,0498	0,9954
430	0,000	0,000	0,000	0,001	0,010	0,070	0,393	0,913	2,076	3,818	0,0333	0,9916
440	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,028	0,192	0,465	1,069	1,928	0,0171	0,9892
450	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,019	0,123	0,301	0,696	1,257	0,0111	0,9886
460	0,000	0,000	0,000	0,001	0,004	0,023	0,121	0,287	0,659	1,195	0,0105	0,9907
470	0,000	0,000	0,001	0,002	0,006	0,027	0,131	0,306	0,704	1,291	0,0113	0,9912
480	0,000	0,000	0,001	0,003	0,008	0,035	0,164	0,380	0,880	1,651	0,0141	0,9912
490	0,000	0,001	0,002	0,005	0,013	0,051	0,226	0,518	1,216	2,363	0,0194	0,9906
500	0,000	0,001	0,003	0,007	0,019	0,074	0,327	0,750	1,808	3,751	0,0287	0,9885
510	0,000	0,002	0,005	0,011	0,031	0,118	0,513	1,186	3,044	7,200	0,0477	0,9824
520	0,000	0,004	0,009	0,020	0,054	0,201	0,872	2,085	6,170	21,689	0,0668	0,9906
530	0,000	0,007	0,015	0,034	0,095	0,351	1,558	4,088	18,159	$\infty$	0,1287	0,9825
540	0,000	0,012	0,026	0,059	0,164	0,602	2,887	9,377	$\infty$	$\infty$	0,1868	0,9878
550	0,000	0,021	0,044	0,101	0,282	1,044	5,960	42,111	$\infty$	$\infty$	0,2264	0,9928
560	0,000	0,035	0,074	0,171	0,479	1,828	15,210	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,3949	0,9910
570	0,000	0,052	0,112	0,258	0,725	2,935	59,252	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,6309	0,9875
580	0,000	0,068	0,147	0,337	0,953	4,055	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,8677	0,9842
590	0,000	0,079	0,170	0,392	1,112	4,898	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,0451	0,9818
600	0,000	0,091	0,195	0,450	1,286	5,905	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,2556	0,9789
610	0,000	0,099	0,213	0,490	1,405	6,565	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,3939	0,9775
620	0,000	0,100	0,214	0,495	1,425	6,666	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,4151	0,9774
630	0,000	0,098	0,211	0,487	1,406	6,511	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,3832	0,9781
640	0,000	0,093	0,201	0,465	1,341	6,054	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,2888	0,9799
650	0,000	0,084	0,181	0,419	1,203	5,259	319,249	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,1225	0,9822
660	0,000	0,073	0,158	0,366	1,048	4,450	99,251	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,9523	0,9842
670	0,000	0,069	0,149	0,345	0,985	4,136	76,671	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,8859	0,9849
680	0,000	0,071	0,154	0,356	1,019	4,332	101,378	$\infty$	$\infty$	$\infty$	0,9270	0,9841
690	0,000	0,077	0,166	0,386	1,108	4,803	177,028	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,0259	0,9828
700	0,000	0,083	0,180	0,422	1,220	5,349	164,768	$\infty$	$\infty$	$\infty$	1,1414	0,9819

Tabla 13: Cálculo  $K/S - K_s/S_s$  con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15



Figuras 27-28-29-30-31-32: Representación gráfica de K/S-K<sub>v</sub>/S frente a la concentración de C.I.Pigment blue 15 para cada longitud de onda. Representación gráfica del ajuste lineal cuya pendiente es la constante B (λ) de absorción, para cada longitud de onda.

Dichos puntos y ajustes lineales para cada longitud de onda se encuentran representados gráficamente en las figuras 27, 28, 29, 30, 31 y 32. Junto a puntos y rectas de ajuste se encuentran los modelos matemáticos del ajuste lineal, cuya pendiente es la constante B de absorción para esta longitud de onda, y el coeficiente de determinación R<sup>2</sup>.

En la tabla 13 se encuentran representados los valores obtenidos de  $B(\lambda)$  y  $R^2$  para el C.I.Pigment blue 15. Las concentraciones que han tenido en cuenta para el ajuste están representadas de color negro, y las que han tenido que ser eliminadas para obtener un buen ajuste lineal se encuentran representadas de color gris. En la figura 33 se encuentra representado gráficamente la constante  $B(\lambda)$  de absorción del C.I.Pigment blue 15 calculada con la corrección de Saunderson

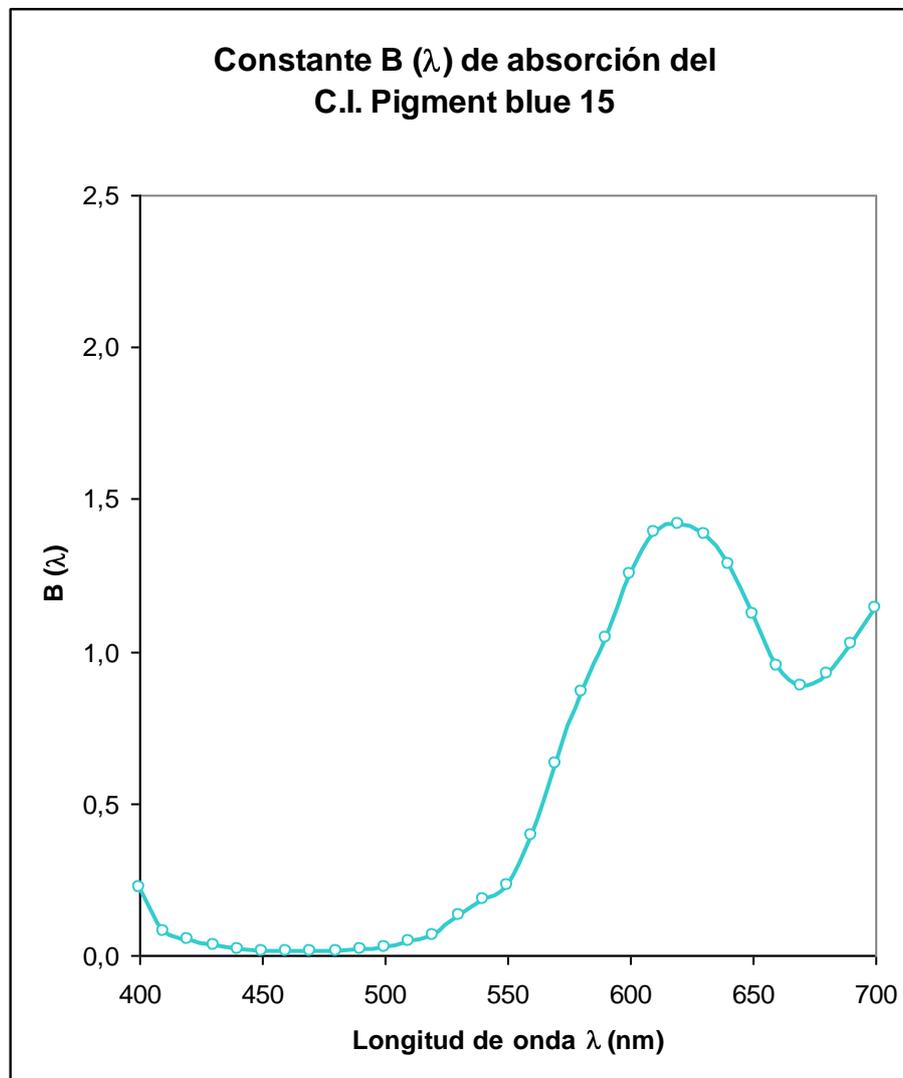


Figura 33: Representación gráfica de la constante  $B(\lambda)$  de absorción del C.I.Pigment blue 15 calculada sin la corrección de Saunderson

Los cálculos con la corrección de Saunderson de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción del resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en los siguientes archivos MicrosoftExcel que se encuentran en el DVD adjunto a la presente memoria:

- [3.1-Cálculos constantes B con Saunderson \(amarillos-naranja-pardo\).xls](#) con los cálculos de yellow 17, yellow 83, orange 34 y brown mix. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.
- [3.2-Cálculos constantes B con Saunderson \(rojo-rosa-violeta\).xls](#) con los cálculos de red 146, red 122 y violet 23. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.
- [3.3-Cálculos constantes B con Saunderson \(azules-verde-negro\).xls](#) con los cálculos de blue 15:1, blue 15, green 7 y black 7. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

En la tabla 14 se encuentran las constantes  $B(\lambda)$  de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas con la corrección de Saunderson. En la figura 34 se encuentran representadas gráficamente dichas constantes. Dicha tabla y representación gráfica se encuentra en el archivo MicrosoftExcel [4-Resumen constantes B.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria en la hoja titulada "CON SAUNDERSON"

$\lambda$ (nm)	yellow 17	yellow 83	orange 34	brown mix	red 146	red 122	violet 23	blue 15.1	blue 15	green 7	black 7
400	1,2574	1,0428	0,7821	0,7301	0,2511	0,0327	0,1860	0,1493	0,2222	0,9755	2,4125
410	1,1891	0,6803	0,4820	0,3782	0,1373	0,0168	0,1010	0,0592	0,0789	0,4926	1,0946
420	0,7632	0,5956	0,4058	0,3112	0,1015	0,0142	0,0628	0,0371	0,0498	0,2665	0,7874
430	0,6213	0,6142	0,4386	0,3159	0,0932	0,0116	0,0514	0,0269	0,0333	0,1887	0,7278
440	0,5106	0,6086	0,4932	0,3144	0,0953	0,0117	0,0491	0,0181	0,0171	0,1395	0,7148
450	0,4396	0,6365	0,5980	0,3453	0,0795	0,0202	0,0596	0,0115	0,0111	0,1011	0,7675
460	0,3744	0,6148	0,7176	0,3636	0,1085	0,0300	0,0640	0,0097	0,0105	0,0777	0,8407
470	0,2703	0,8010	0,7771	0,3367	0,1381	0,0418	0,0926	0,0105	0,0113	0,0390	0,8780
480	0,1796	0,6261	0,8005	0,3317	0,1772	0,0522	0,1546	0,0134	0,0141	0,0233	0,8988
490	0,0877	0,5907	0,7967	0,3544	0,2280	0,0793	0,2170	0,0197	0,0194	0,0144	0,9241
500	0,0182	0,5053	0,7093	0,3371	0,2676	0,0817	0,2574	0,0313	0,0287	0,0124	0,9233
510	0,0036	0,2344	0,6291	0,3088	0,3241	0,1063	0,3948	0,0548	0,0477	0,0124	0,9269
520	0,0008	0,0603	0,5768	0,3030	0,4192	0,1650	0,6072	0,0804	0,0668	0,0124	0,9292
530	0,0001	0,0132	0,5122	0,3008	0,4920	0,1944	0,8140	0,1573	0,1287	0,0124	0,9251
540	0,0002	0,0028	0,5068	0,2937	0,4677	0,2219	0,8343	0,2224	0,1868	0,0124	0,9141
550	0,0000	0,0007	0,2967	0,3183	0,4738	0,2070	0,7990	0,2724	0,2264	0,0483	0,9056
560	0,0000	0,0003	0,0763	0,3640	0,5552	0,2147	0,8160	0,4380	0,3949	0,0806	0,8912
570	0,0000	0,0001	0,0232	0,3631	0,6347	0,1985	0,7540	0,6068	0,6309	0,1400	0,8789
580	0,0000	0,0001	0,0026	0,2447	0,4907	0,1427	0,5517	0,6889	0,8677	0,1921	0,8633
590	0,0000	0,0000	0,0074	0,1105	0,0732	0,0416	0,5354	0,7066	1,0451	0,3632	0,8462
600	0,0000	0,0000	0,0010	0,0640	0,0168	0,0128	0,3744	0,7405	1,2556	0,3890	0,8340
610	0,0000	0,0000	0,0005	0,0567	0,0050	0,0047	0,3740	0,7475	1,3939	0,5388	0,8172
620	0,0000	0,0000	0,0003	0,0541	0,0017	0,0019	0,4577	0,6663	1,4151	0,6288	0,8048
630	0,0000	0,0000	0,0002	0,0499	0,0006	0,0009	0,4315	0,5230	1,3832	0,6708	0,7929
640	0,0000	0,0000	0,0002	0,0450	0,0003	0,0005	0,3655	0,3943	1,2888	0,6977	0,7765
650	0,0000	0,0000	0,0002	0,0419	0,0001	0,0004	0,2237	0,3155	1,1225	0,7058	0,7660
660	0,0000	0,0000	0,0001	0,0405	0,0001	0,0003	0,0910	0,2789	0,9523	0,6419	0,7557
670	0,0000	0,0000	0,0001	0,0411	0,0001	0,0002	0,0479	0,2904	0,8859	0,5286	0,7415
680	0,0000	0,0000	0,0001	0,0440	0,0001	0,0002	0,0239	0,3486	0,9270	0,4221	0,7317
690	0,0000	0,0000	0,0001	0,0460	0,0000	0,0002	0,0125	0,4012	1,0259	0,3409	0,7208
700	0,0000	0,0000	0,0001	0,0438	0,0000	0,0001	0,0069	0,3818	1,1414	0,2820	0,6939

Tabla 14: Constantes  $B(\lambda)$  de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas con la corrección de Saunderson

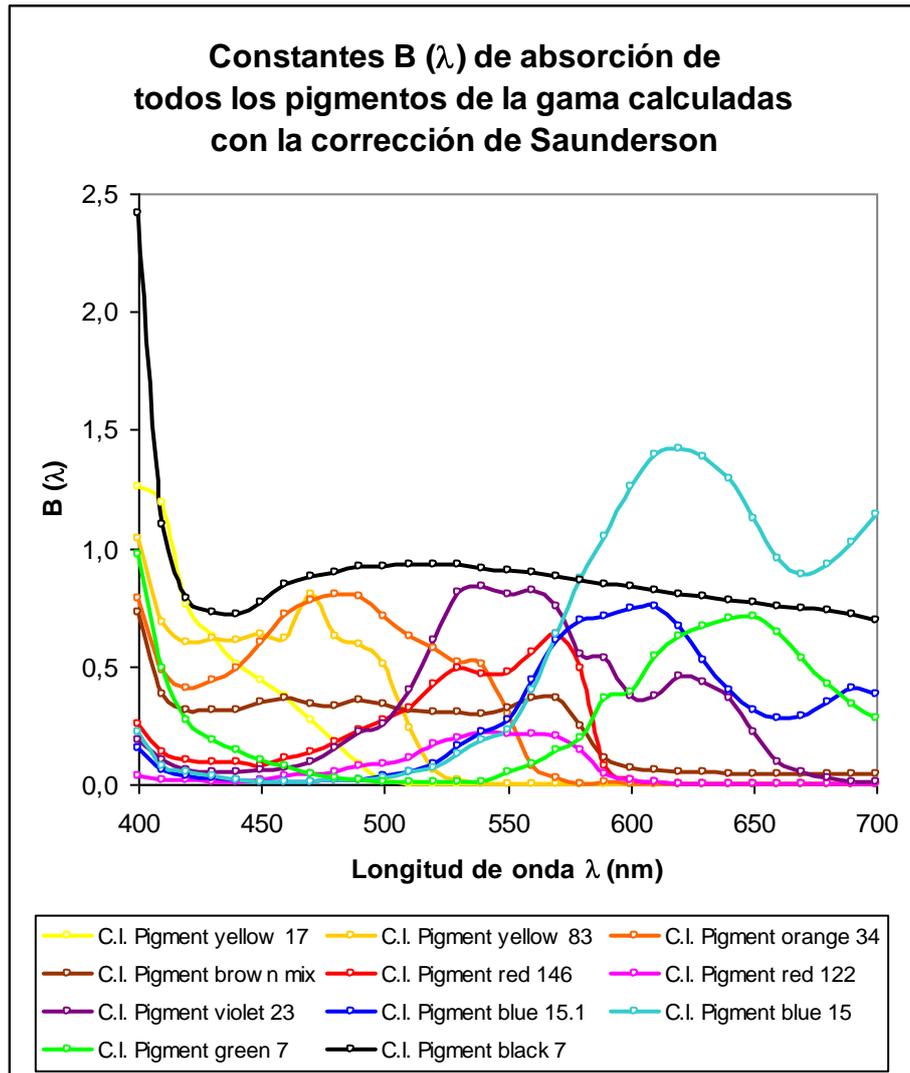


Figura 34: Representación gráfica de las constantes B ( $\lambda$ ) de absorción de todos los pigmentos de la gama calculadas con la corrección de Saunderson

## 5.5.- Cálculo de diferencia de color entre los datos experimentales y los modelos matemáticos obtenidos con las constantes $B(\lambda)$ de absorción.

Antes de seguir adelante con más cálculos se va a proceder a comprobar la bondad de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción calculadas en los dos apartados anteriores. Consistirá en recorrer a la inversa el camino efectuado para la obtención de dichas constantes de absorción. Partiendo de dichas constantes, se obtendrá las reflectancias y se calcularán las diferencias de color de dichas reflectancias con respecto a las medias experimentales.

Con la ecuación [30] deducida en la teoría de una constante, las constantes  $B(\lambda)$  de absorción calculadas y el cociente  $K_s/S_s$  del sustrato se calcula el cociente  $K/S$  para cada concentración de pigmento y longitud de onda.

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + B(\lambda) \cdot c \quad [30]$$

A continuación, con el cociente  $K/S$  y mediante la inversa de la ecuación de Kubelka-Munk [22] se obtiene la reflectancia intrínseca  $\rho_\infty(\lambda)$  para cada concentración de pigmento y longitud de onda.

$$\rho_\infty(\lambda) = 1 + \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} - \left[ \left( \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right)^2 + 2 \cdot \frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} \right]^{1/2} \quad [22]$$

Para las constantes  $B(\lambda)$  de absorción calculadas sin corrección de Saunderson, ya se han obtenido las reflectancias teóricas partiendo de dichas constantes. Para el caso de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción calculadas con corrección de Saunderson, es necesario calcular dicha corrección para transformar la reflectancia intrínseca  $\rho_\infty(\lambda)$  en la reflectancia  $\rho(\lambda)$  que daría un espectrofotómetro. Para ello se emplea la ecuación [31]:

$$\rho(\lambda) = \rho_F + \frac{\tau_F \cdot [1 - \rho_D] \cdot \rho_\infty(\lambda)}{1 - \rho_D \cdot \rho_\infty(\lambda)} \quad [31]$$

Donde:

- $\rho(\lambda)$  es el valor de reflectancia medido por un espectrofotómetro con el componente especular incluido. En el caso que nos ocupa, la media de las dos series de reflectancias calculadas en la tabla 6 del apartado 5.2.
- $\rho_\infty(\lambda)$  es la reflectancia intrínseca calculada por la teoría de Kubelka-Munk para muestras opacas
- $\rho_F$  es la reflectancia de Fresnel. En el caso que nos ocupa, para el cálculo se aplicará un valor de  $\rho_F = 0'04$
- $\tau_F$  es la transmitancia de Fresnel ( $\tau_F = 1 - \rho_F = 0'96$ )
- $\rho_D$  es la fracción de luz que retrocede hacia el interior al encontrar la frontera del medio. En el caso que nos ocupa, para el cálculo se aplicará un valor de  $\rho_D = 0'5$

Las series de reflectancias obtenidas para el C.I. Pigment blue 15 se encuentran representadas gráficamente en la figura 35 (media experimental), figura 36 (cálculo teórico sin corrección de Saunderson) y figura 37 (cálculo teórico con corrección de Saunderson).

Visualmente se detecta una diferencia importante entre las reflectancias de la media experimental, y las reflectancias de ambos cálculos teóricos: las reflectancias superiores al 100% entre 430 y 460 nm de las medias experimentales, debidas a la fluorescencia del blanco

óptico del sustrato, no se reproducen en ninguno de los dos cálculos teóricos, ni sin corrección de Saunderson ni con corrección de Saunderson.

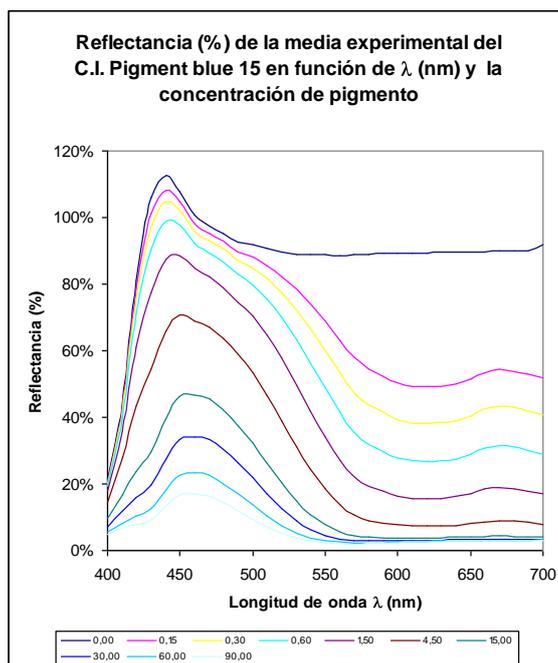


Figura 35: Reflectancias de la media experimental del C.I.Pigment Blue 15

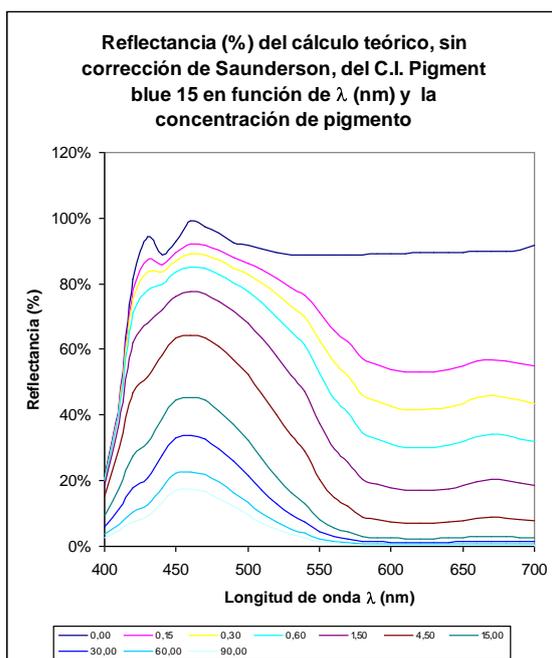


Figura 36: Reflectancias del cálculo teórico sin corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

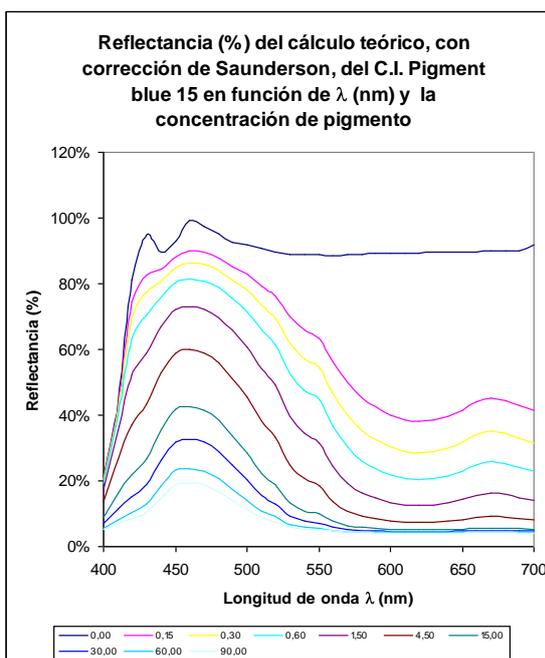


Figura 37: Reflectancias del cálculo teórico con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

Kubelka y Munk, cuando desarrollaron su teoría, entre otros supuestos que tomaron, omitieron el fenómeno de fluorescencia para reducir la complejidad del problema. La ecuación de dicha teoría para medios opacos [23] supone que la máxima reflectancia posible es 1, y a efectos prácticos, con reflectancias superiores a 1 da resultados erróneos.

Los dos modelos matemáticos obtenidos no reproducirán correctamente el efecto de la fluorescencia, y por lo tanto ya se puede suponer que por tal motivo no se ajustará perfectamente a la realidad.

A continuación se calculan los valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 de la media experimental (resultados para C.I.Pigment blue 15 en la tabla 15) del cálculo teórico sin corrección de Saunderson (resultados para C.I.Pigment blue 15 en la tabla 16) y del cálculo teórico con corrección de Saunderson (resultados para C.I.Pigment blue 15 en la tabla 17), tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador  $10^\circ$  (observador colorimétrico CIE XYZ 1964).

	gr <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
X	86,41	60,56	52,14	42,56	31,37	19,78	10,98	7,76	5,49	4,36
Y	90,09	68,96	61,08	51,48	39,25	25,20	13,51	9,09	6,00	4,50
Z	106,84	103,36	100,46	95,48	85,51	66,51	42,08	29,89	20,06	14,66
x	0,305	0,260	0,244	0,225	0,201	0,177	0,165	0,166	0,174	0,185
y	0,318	0,296	0,286	0,272	0,251	0,226	0,203	0,194	0,190	0,191
F1	0,9696	0,8612	0,8193	0,7657	0,6916	0,5931	0,4875	0,4342	0,3870	0,3582
F2	0,9658	0,8835	0,8484	0,8015	0,7322	0,6317	0,5131	0,4496	0,3914	0,3558
F3	0,9986	0,9876	0,9783	0,9618	0,9271	0,8526	0,7320	0,6531	0,5718	0,5150
L*	96,03	86,48	82,42	76,97	68,94	57,27	43,52	36,15	29,40	25,27
a*	1,88	-11,14	-14,59	-17,88	-20,29	-19,30	-12,81	-7,69	-2,22	1,24
b*	-6,55	-20,82	-25,96	-32,07	-38,98	-44,19	-43,78	-40,71	-36,08	-31,86
C* <sub>ab</sub>	6,81	23,61	29,78	36,72	43,95	48,22	45,62	41,43	36,15	31,88
h <sub>ab</sub>	286,02	241,86	240,67	240,86	242,50	246,41	253,70	259,30	266,49	272,22

Tabla 15: Valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 de la media experimental del C.I.Pigment Blue 15

	gr <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
X	84,73	61,07	52,59	43,33	31,32	19,48	10,49	6,90	4,28	3,14
Y	89,77	70,23	62,38	53,26	40,35	25,85	13,56	8,60	5,13	3,69
Z	98,12	92,94	89,89	85,46	76,95	62,28	41,86	29,95	19,63	14,74
x	0,311	0,272	0,257	0,238	0,211	0,181	0,159	0,152	0,147	0,146
y	0,329	0,313	0,304	0,293	0,271	0,240	0,206	0,189	0,177	0,171
F1	0,9632	0,8636	0,8217	0,7703	0,6913	0,5900	0,4801	0,4176	0,3560	0,3211
F2	0,9647	0,8889	0,8544	0,8106	0,7389	0,6370	0,5137	0,4414	0,3715	0,3328
F3	0,9706	0,9532	0,9427	0,9269	0,8951	0,8341	0,7307	0,6536	0,5677	0,5159
L*	95,90	87,11	83,11	78,03	69,72	57,89	43,59	35,21	27,09	22,61
a*	-0,72	-12,64	-16,38	-20,16	-23,83	-23,48	-16,80	-11,93	-7,74	-5,85
b*	-1,19	-12,87	-17,65	-23,27	-31,23	-39,43	-43,39	-42,42	-39,24	-36,62
C* <sub>ab</sub>	1,39	18,04	24,08	30,79	39,28	45,89	46,53	44,07	40,00	37,08
h <sub>ab</sub>	238,92	225,51	227,13	229,09	232,66	239,23	248,83	254,29	258,84	260,92

Tabla 16: Valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 del cálculo teórico sin corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

	gr <sub>pigmento</sub> / Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
X	84,77	51,09	43,08	35,30	26,20	17,76	11,45	8,93	7,06	6,23
Y	89,78	60,95	52,79	44,28	33,42	22,30	13,53	10,10	7,71	6,70
Z	98,31	90,36	86,24	80,69	70,98	56,17	38,22	28,61	20,50	16,64
x	0,311	0,252	0,237	0,220	0,201	0,185	0,181	0,187	0,200	0,211
y	0,329	0,301	0,290	0,276	0,256	0,232	0,214	0,212	0,219	0,227
F1	0,9634	0,8137	0,7688	0,7194	0,6513	0,5722	0,4944	0,4549	0,4207	0,4036
F2	0,9647	0,8479	0,8082	0,7622	0,6940	0,6065	0,5133	0,4658	0,4256	0,4062
F3	0,9712	0,9443	0,9297	0,9093	0,8713	0,8059	0,7088	0,6436	0,5759	0,5372
L*	95,91	82,35	77,75	72,42	64,50	54,35	43,55	38,03	33,37	31,12
a*	-0,66	-17,06	-19,68	-21,39	-21,31	-17,12	-9,49	-5,42	-2,45	-1,31
b*	-1,31	-19,29	-24,31	-29,43	-35,47	-39,90	-39,10	-35,57	-30,06	-26,19
C* <sub>ab</sub>	1,46	25,75	31,28	36,38	41,38	43,41	40,24	35,98	30,16	26,23
h <sub>ab</sub>	243,30	228,52	231,01	233,99	239,00	246,78	256,36	261,34	265,35	267,15

Tabla 17: Valores triestímulos, las coordenadas de cromaticidad, claridad CIE 1976, coordenadas CIE  $a^*$ ,  $b^*$  1976, tono angular CIE 1976 y Croma CIE 1976 del cálculo teórico con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

A partir de estos datos se procede a calcular las diferencias de color entre iguales concentraciones de pigmento de la media experimental y el cálculo teórico sin corrección de Saunderson (resultados para C.I.Pigment blue 15 en tabla 18) y entre iguales concentraciones de pigmento de la media experimental y el cálculo teórico con corrección de Saunderson (resultados para C.I.Pigment blue 15 en tabla 19).

	gr <sub>pigmento</sub> /Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
$\Delta E^*$	5,959	8,119	8,534	9,153	8,557	6,367	4,019	4,669	6,772	8,942
$\Delta L^*$	0,131	-0,630	-0,693	-1,056	-0,781	-0,619	-0,075	0,943	2,307	2,660
$\Delta a^*$	2,595	1,506	1,796	2,282	3,541	4,178	3,999	4,239	5,527	7,088
$\Delta b^*$	-5,363	-7,954	-8,314	-8,801	-7,751	-4,765	-0,393	1,717	3,160	4,760
$\Delta C^*$	5,429	5,574	5,700	5,929	4,662	2,335	-0,913	-2,642	-3,849	-5,201
$\Delta H^*$	2,455	5,870	6,314	6,893	7,133	5,891	3,913	3,733	5,072	6,771
$S_L$	1,460	1,403	1,376	1,337	1,274	1,167	1,008	0,904	0,793	0,716
$S_C$	1,037	1,789	2,005	2,220	2,417	2,524	2,460	2,351	2,203	2,073
f	0,729	0,997	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999
T	0,574	0,689	0,692	0,692	0,687	0,676	0,655	0,637	0,613	0,594
$S_H$	0,715	1,234	1,388	1,535	1,661	1,707	1,611	1,498	1,352	1,232
$\Delta E_{CMC(1:1)}$	6,261	5,705	5,387	5,283	4,746	3,612	2,459	2,925	5,058	7,092
$\Delta E_{CMC(2:1)}$	6,260	5,692	5,370	5,239	4,717	3,583	2,458	2,782	4,386	6,321

Tabla 18: Diferencias de color entre concentraciones iguales de la media experimental y el cálculo teórico sin corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

	gr <sub>pigmento</sub> /Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
$\Delta E^*$	5,825	7,382	7,106	6,324	5,751	5,636	5,735	5,923	7,211	8,530
$\Delta L^*$	0,128	4,130	4,671	4,554	4,437	2,923	-0,031	-1,880	-3,967	-5,853
$\Delta a^*$	2,537	5,925	5,095	3,506	1,026	-2,183	-3,315	-2,274	0,230	2,541
$\Delta b^*$	-5,242	-1,527	-1,648	-2,639	-3,513	-4,296	-4,680	-5,135	-6,018	-5,660
$\Delta C^*$	5,351	-2,143	-1,502	0,337	2,565	4,809	5,379	5,446	5,986	5,652
$\Delta H^*$	2,300	5,731	5,140	4,375	2,610	-0,296	-1,990	-1,375	0,655	2,560
$S_L$	1,460	1,403	1,376	1,337	1,274	1,167	1,008	0,904	0,793	0,716
$S_C$	1,037	1,789	2,005	2,220	2,417	2,524	2,460	2,351	2,203	2,073
f	0,729	0,997	0,999	0,999	1,000	1,000	1,000	1,000	0,999	0,999
T	0,574	0,689	0,692	0,692	0,687	0,676	0,655	0,637	0,613	0,594
$S_H$	0,715	1,234	1,388	1,535	1,661	1,707	1,611	1,498	1,352	1,232
$\Delta E_{CMC(1:1)}$	6,080	5,629	5,079	4,443	3,965	3,152	2,512	3,245	5,713	8,864
$\Delta E_{CMC(2:1)}$	6,080	5,018	4,142	3,323	2,574	2,287	2,512	2,699	3,725	5,335

Tabla 19: Diferencias de color entre concentraciones iguales de la media experimental y el cálculo teórico con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

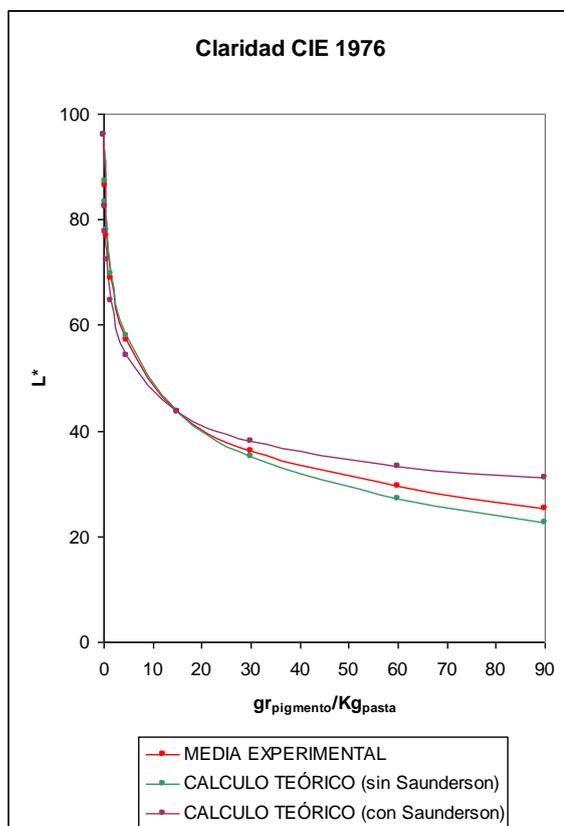


Figura 38: Claridades CIE 1976 de la media experimental y de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

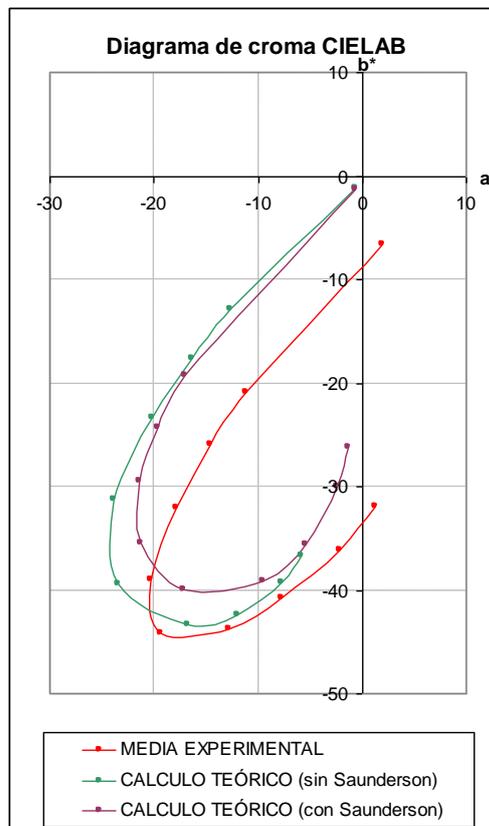


Figura 39: Coordenadas de cromaticidad de la media experimental y de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson del C.I.Pigment Blue 15

Como se ha pronosticado anteriormente, ambos modelos matemáticos no son capaces de reproducir correctamente las reflectancias de los pigmentos, por lo que no se ajustará perfectamente a la realidad. No es posible discernir entre ambos modelos si uno de los dos es claramente menos erróneo. Ambos dan una diferencia de color CMC (1:1) de alrededor de 6 para el propio sustrato, sin pigmento. Esta diferencia es achacable directamente a la fluorescencia del sustrato, que es imposible de modelizar correctamente. A medida que aumenta la concentración de pigmento disminuye las diferencias de color entre la media experimental y ambos modelos, hasta un mínimo de CMC (1:1) de alrededor de 2,5 para 15 gr/Kg de pigmento. Esto se debe a que el aumento de concentración de pigmento hace que la influencia de la fluorescencia en el resultado final sea menor. A partir de aquí hasta la máxima concentración, las diferencias de color vuelven a aumentar hasta 7 (para el modelo teórico sin corrección de Saunderson) y 8,8 (para el modelo teórico con corrección de Saunderson). Esto tiene su explicación en que el ajuste lineal efectuado para deducir las constantes  $B(\lambda)$  de absorción ha tenido muy frecuentemente que descartar los valores de las concentraciones más elevadas de pigmento por no ofrecer un ajuste satisfactorio.

En la figura 38 se ha representado las claridades CIE 1976 de las medias experimentales y de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson, del C.I.Pigment blue 15. Del mismo modo, en la figura 39 se ha representado las las coordenadas de cromaticidad de las medias experimentales y de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson, del C.I.Pigment blue 15. Se puede comprobar visualmente que los resultados de ambos modelos no se ajustan bien a los de la media experimental, como ya se ha comentado anteriormente.

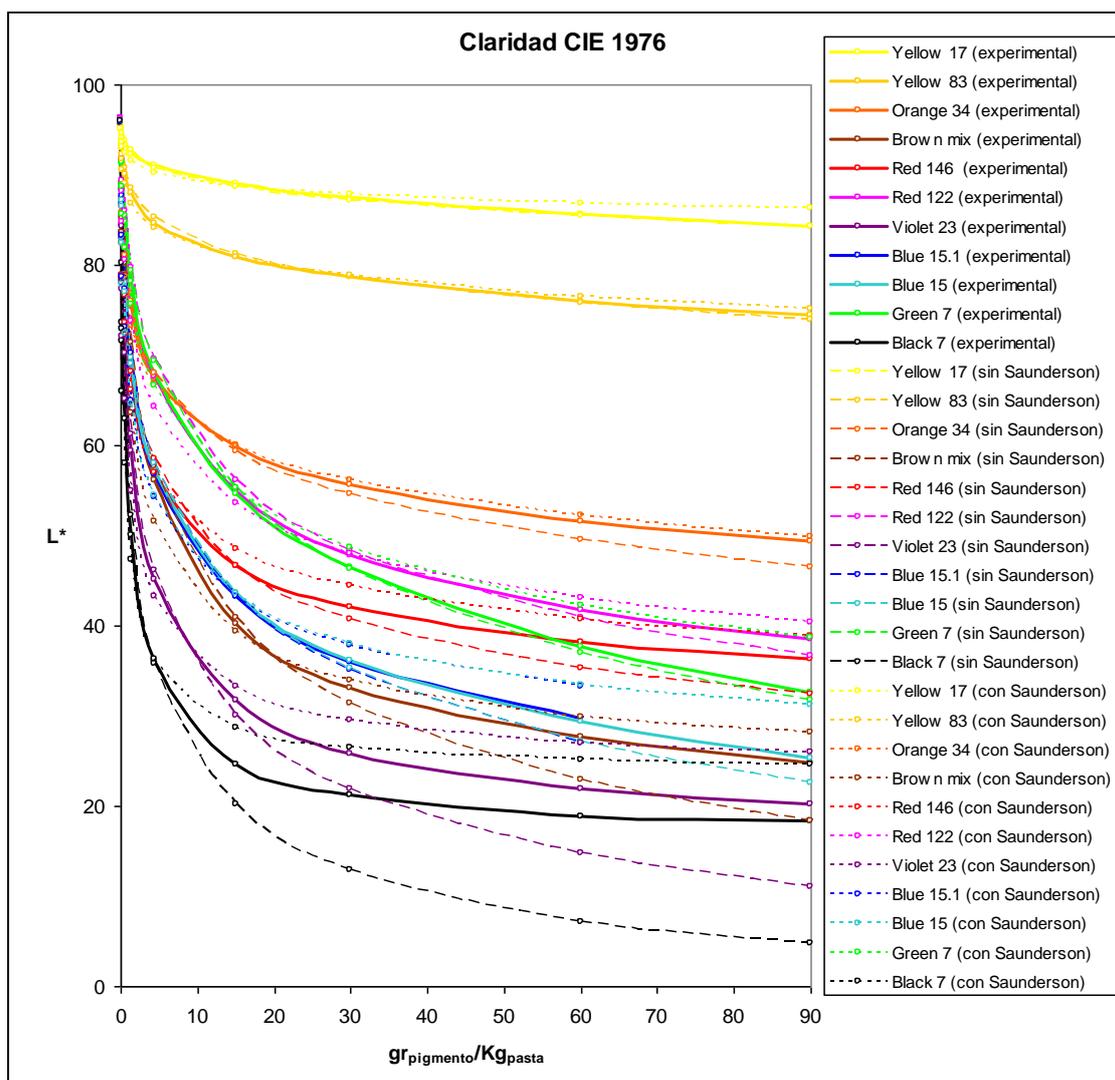


Figura 40: Claridades CIE 1976 de las medias experimentales junto con los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson de todos los pigmentos de la gama

Los cálculos de diferencia de color entre los datos experimentales y los dos modelos matemáticos obtenidos con las constantes  $B(\lambda)$  de absorción del resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en el archivo MicrosoftExcel [5-Comprobación constantes B.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

En la figura 40 se han representado las claridades CIE 1976 de todos los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias experimentales, junto con las claridades CIE 1976 de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson. Para ello se ha tomado el iluminante patrón CIE D65 y el observador  $10^\circ$  (observador colorimétrico CIE XYZ 1964). Se observa que existen algunos pigmentos, para los que el modelo matemático sin corrección de Saunderson ofrece un mejor ajuste, caso del yellow 17, yellow 83 y green 7. Por el contrario, el modelo matemático con corrección de Saunderson ofrece mejor ajuste para otros pigmentos, como el orange 34 y brown mix. Pero el caso más habitual es que ningún modelo se ajuste a la media experimental, que se queda entre ambos. Es el caso de red 146, red 122, blue 15:1, blue 15, violet 23 y black 7.

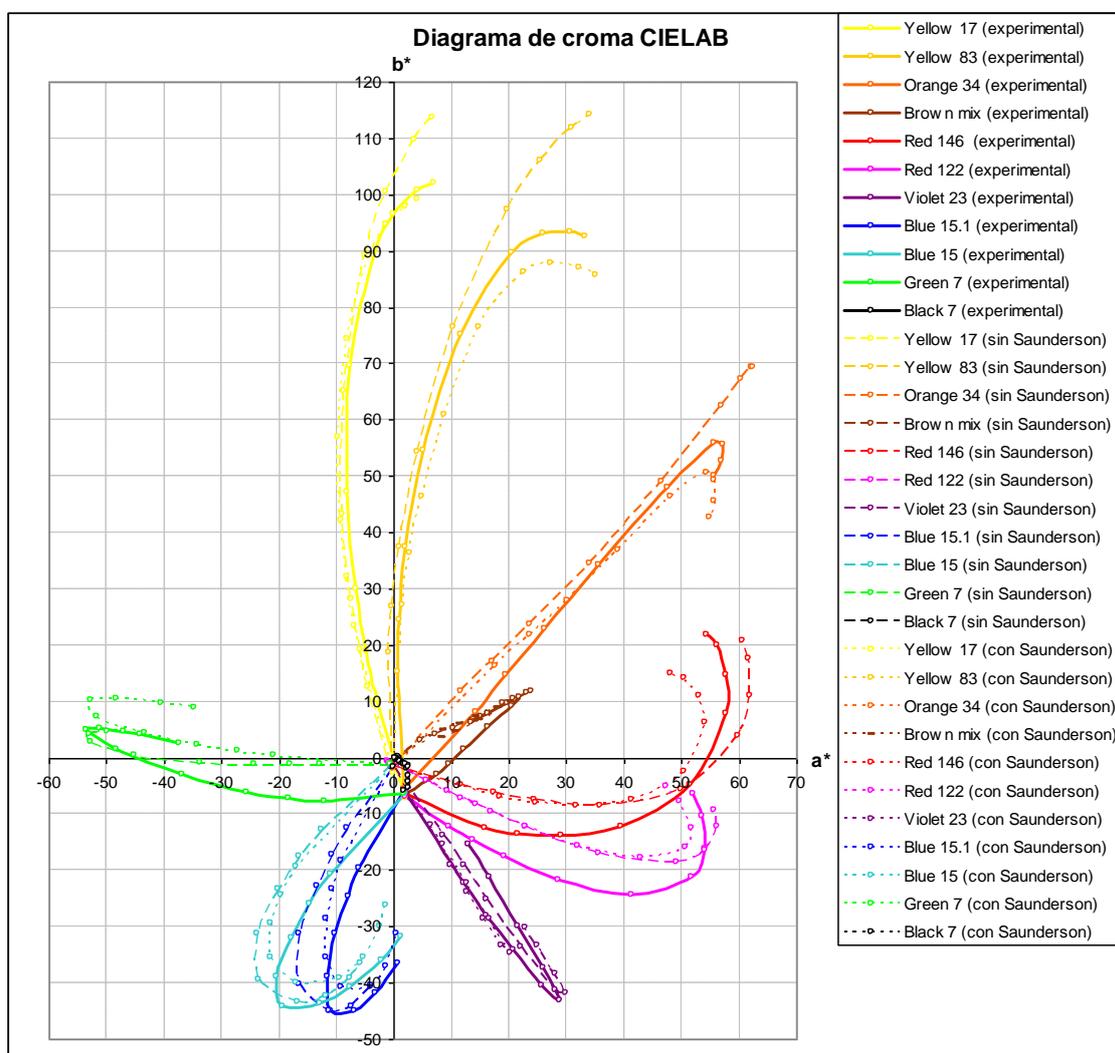


Figura 41: Coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$  de las medias experimentales junto con los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson de todos los pigmentos de la gama

En la figura 41 se ha representado en un diagrama cromata CIELAB las coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$  de todos los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias experimentales, junto con las coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$  de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson. Para ello se ha tomado el iluminante patrón CIE D65 y el observador  $10^\circ$  (observador colorimétrico CIE XYZ 1964). Al igual que C.I.Pigment blue 15,

pigmento visto como ejemplo, ninguno de los dos modelos matemáticos ofrecen un buen ajuste a los datos de las medias experimentales.

Esto mismo se puede comprobar con los datos de las tablas 20 y 21. La primera muestra las diferencias de color CMC (1:1) entre las medias experimentales y el cálculo teórico sin corrección de Saunderson tomando el iluminante patrón CIE D65 y el observador 10° (observador colorimétrico CIE XYZ 1964). La segunda tabla ofrece las diferencias de color CMC (1:1) entre las medias experimentales y el cálculo teórico con corrección de Saunderson tomando mismo iluminante y observador. Ninguno modelo ofrece un ajuste netamente mejor que el otro modelo matemático. Para un pigmento concreto y comparando los resultados de ambos modelos, hay concentraciones en las que se acerca más el cálculo sin corrección de Saunderson, pero otras concentraciones en las que se acerca más el cálculo con corrección de Saunderson. Esto ocurre sin un patrón concreto de conducta.

Como se ha descrito anteriormente para el caso el ejemplo del C.I. Pigment blue 15, si existe un patrón de comportamiento en función de la concentración de pigmento, independientemente del modelo matemático. Ambos dan una diferencia de color CMC (1:1) elevada (entre 5 y 7) para el propio sustrato, sin pigmento, achacable directamente a la fluorescencia del sustrato imposible de modelizar correctamente. A medida que aumenta la concentración de pigmento disminuye las diferencias de color entre la media experimental y ambos modelos, hasta llegar a un mínimo de diferencia CMC (1:1) de entre 0'3 y 2'5 (dependiendo del pigmento y del modelo) para concentraciones intermedias (1'50, 4,50 ó 15 gr/Kg dependiendo del propio pigmento). Esto se debe a que el blanco óptico se encuentra en el sustrato y es constante, en cambio la concentración de pigmento aumenta, por lo que la influencia de la fluorescencia en el resultado disminuye al aumentar la concentración del pigmento. A partir de aquí hasta la máxima concentración, las diferencias de color vuelven a aumentar hasta valores muy dispares, dependiendo de pigmentos y modelos matemáticos. Esto tiene su explicación en que el ajuste lineal efectuado para deducir las constantes  $B(\lambda)$  de absorción ha tenido muy frecuentemente que descartar los valores de las concentraciones más elevadas de pigmento por no ofrecer un ajuste satisfactorio.

C.I.Pigment	gr <sub>pigmento</sub> /Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
Yellow 17	4,934	2,411	1,134	1,280	1,777	1,751	0,808	1,391	2,643	3,420
Yellow 83	4,424	3,041	1,768	1,017	0,880	1,094	2,721	4,305	6,182	7,168
Orange 34	4,329	5,736	3,938	2,445	1,290	1,256	3,256	5,441	7,952	9,227
Brown mix	6,126	7,521	6,423	4,950	2,919	1,543	1,538	3,040	7,114	10,074
Red 146	5,680	6,010	5,241	4,386	2,755	1,538	2,283	3,078	4,215	5,213
Red 122	7,544	6,768	6,489	6,190	5,580	4,245	1,759	0,425	1,649	2,889
Violet 23	4,741	5,068	4,894	4,704	3,468	1,289	3,163	7,329	13,552	18,532
Blue 15:1	4,885	5,622	5,522	5,630	5,378	4,494	2,870	3,094	5,080	4,885
Blue 15	6,261	5,705	5,387	5,283	4,746	3,612	2,459	2,925	5,058	7,092
Green 7	6,225	6,321	4,794	3,417	2,026	1,700	1,196	0,938	2,510	4,514
Black 7	4,931	5,775	4,636	3,495	2,253	0,352	6,391	12,993	20,199	23,866

Tabla 20: Diferencias de color CMC(1:1) entre concentraciones iguales de la media experimental y el cálculo teórico sin corrección de Saunderson para todos los pigmentos de la gama

C.I.Pigment	gr <sub>pigmento</sub> /Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
Yellow 17	4,825	11,162	8,458	6,167	3,972	1,684	0,445	0,881	1,622	2,201
Yellow 83	4,339	8,359	6,622	4,493	3,152	1,738	1,783	2,229	2,739	3,209
Orange 34	4,248	7,815	5,684	3,622	2,365	1,448	2,668	3,273	3,725	4,106
Brown mix	5,955	9,795	9,072	7,618	5,824	4,072	2,348	3,409	5,072	6,367
Red 146	5,535	5,695	5,582	4,686	3,381	1,257	2,268	3,328	4,462	4,828
Red 122	7,259	6,024	6,106	6,052	5,721	4,641	2,796	1,961	2,242	2,681
Violet 23	4,644	4,222	4,760	5,269	5,495	5,172	5,752	7,493	9,654	10,719
Blue 15:1	4,781	4,022	3,941	3,642	3,541	2,801	2,401	3,050	5,061	4,781
Blue 15	6,080	5,629	5,079	4,443	3,965	3,152	2,512	3,245	5,713	8,864
Green 7	6,046	10,786	9,202	7,809	5,609	3,497	2,763	3,677	6,036	8,276
Black 7	4,825	6,239	5,628	4,498	2,480	0,298	5,923	8,420	10,955	11,301

Tabla 21: Diferencias de color CMC(1:1) entre concentraciones iguales de la media experimental y el cálculo teórico con corrección de Saunderson para todos los pigmentos de la gama

En la figura 42 están representadas en un diagrama de cromaticidad CIE x,y 1964 las coordenadas de cromaticidad x,y de todos los pigmentos de la gama, calculadas a partir de las medias experimentales, junto con las coordenadas de cromaticidad x,y de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson. Para ello se ha tomado el iluminante patrón CIE D65 y el observador 10° (observador colorimétrico CIE XYZ 1964). Se corrobora que ninguno de los dos modelos matemáticos ofrece un ajuste adecuado a los datos experimentales.

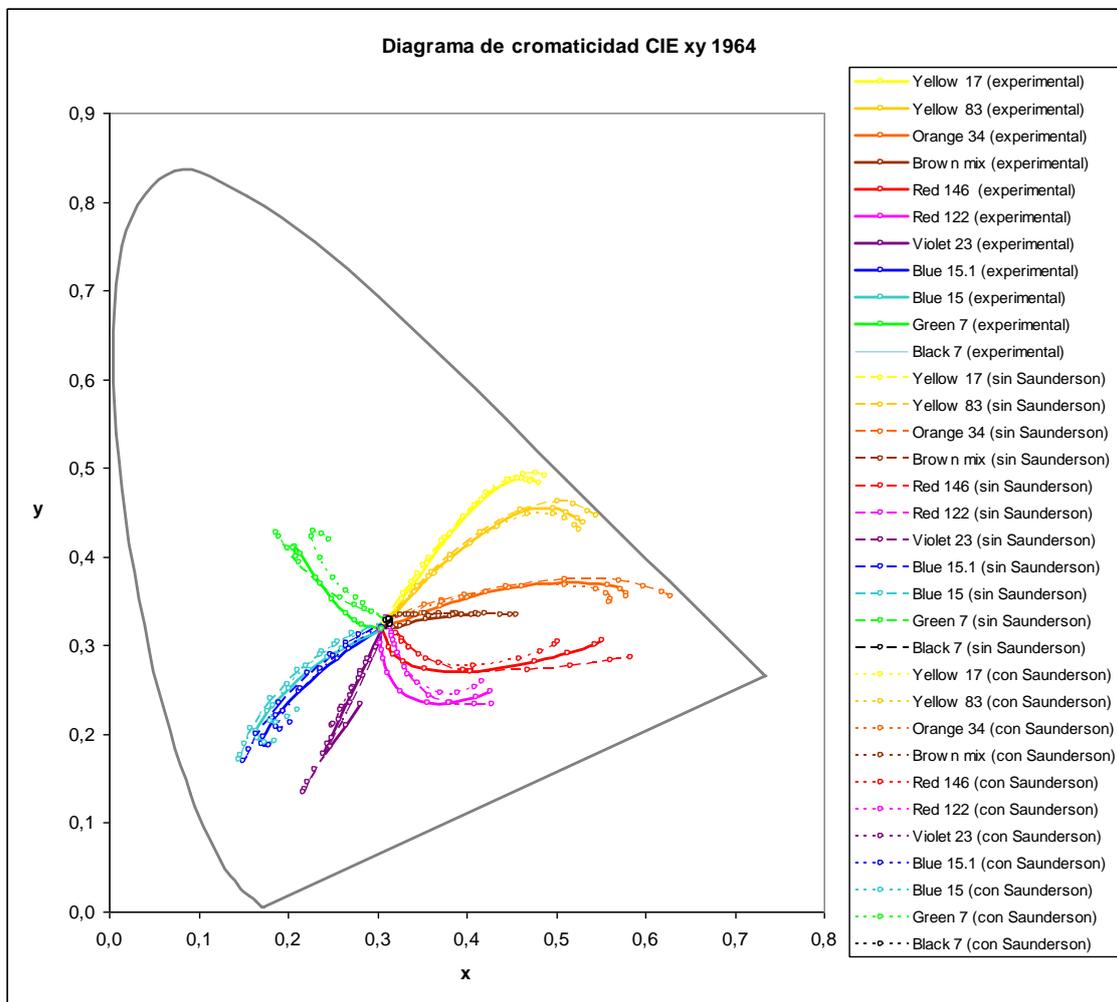


Figura 42: Coordenadas de cromaticidad x,y de las medias experimentales junto con los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson de todos los pigmentos de la gama

## 5.6.- Recalculo del modelo matemático truncando los datos de reflectancia correspondientes a la fluorescencia.

Dado que la fluorescencia es la principal causa para que no haya un buen ajuste entre modelo matemático y media experimental, sobre todo a bajas concentraciones de pigmento, se intentará mejorar los resultados recalculando las constantes  $B(\lambda)$  de absorción partiendo de reflectancias que no muestren fluorescencia. Para ello, sin tener que volver a desarrollar toda la parte experimental (apartado 3) sobre un sustrato sin blanco óptico, se actuará sobre las medias de las reflectancias (calculadas en el apartado 5.2) y sustituyendo todas aquellas con valores superiores a 1 por el valor 1.

A partir de aquí, se dan los pasos expuestos en el apartado 5.4 para el recalcu de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción y los expuestos en el apartado 5.5 para su comprobación. Por brevedad no se volverán a exponer todos estos pasos, y tan solo se expondrán los resultados obtenidos.

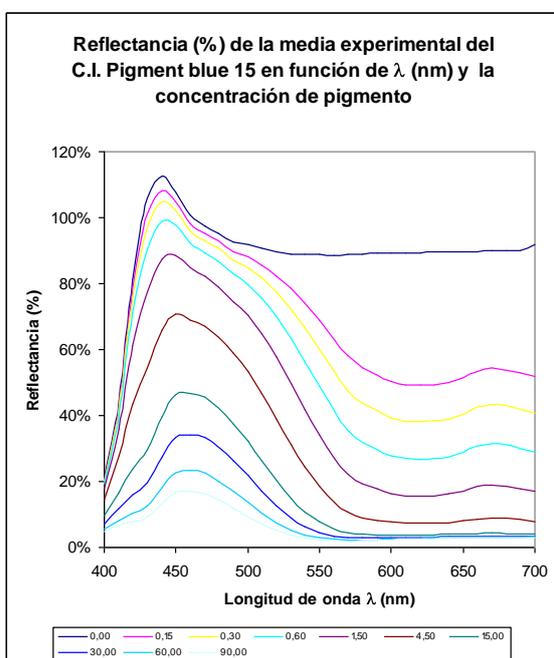


Figura 43: Reflectancias de la media experimental del C.I.Pigment Blue 15

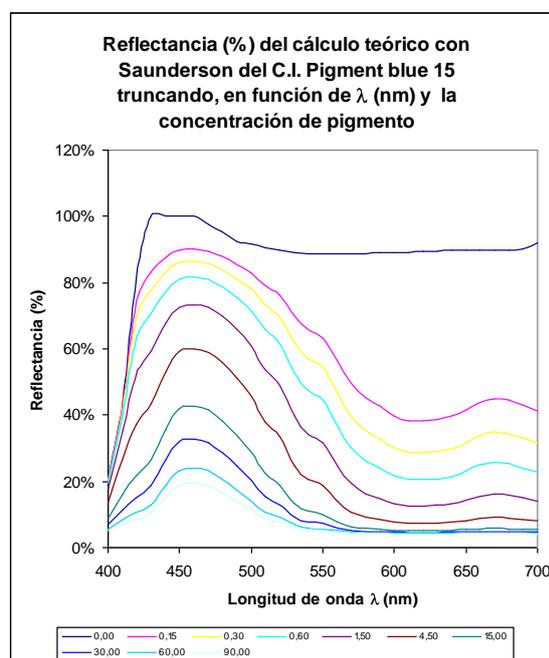


Figura 44: Reflectancias del cálculo teórico con corrección de Saunderson y truncando reflectancias, del C.I.Pigment Blue 15

En la figura 43 se hallan las reflectancias de las medias experimentales del C.I.Pigment blue 15 (obtenidas en el apartado 5.2). En la figura 44 las reflectancias obtenidas con el calculo con Saunderson y truncando previamente las reflectancias superiores a 1. Efectivamente la reflectancia del sustrato que se obtiene ahora se acerca más a la realidad, pero no hay una mejora apreciable a ninguna concentración de pigmento. Si se comparan las diferencias de color (tabla 22) entre las medias experimentales y los diferentes modelos matemáticos empleados, se comprueba que la única mejora apreciable se produce con el sustrato.

Modelo matemático	gr <sub>pigmento</sub> /Kg <sub>pasta</sub>									
	0,00	0,15	0,30	0,60	1,50	4,50	15,00	30,00	60,00	90,00
Sin Saunderson	6,261	5,705	5,387	5,283	4,746	3,612	2,459	2,925	5,058	7,092
Con Saunderson	6,080	5,629	5,079	4,443	3,965	3,152	2,512	3,245	5,713	8,864
Con Saunderson y truncando.	3,055	5,195	4,814	4,277	3,895	3,143	2,517	3,245	5,711	8,863

Tabla 22: Diferencias de color CMC(1:1) entre concentraciones iguales de la media experimental y el cálculo teórico con corrección de Saunderson y truncando reflectancias superiores a 1 para el C.I.Pigment blue 15

En la figura 45 se ha representado las claridades CIE 1976 y en la figura 46 se ha representado las coordenadas de cromaticidad  $a^*$ ,  $b^*$ , en ambos casos representando las medias experimentales, los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson, y el recálculo partiendo de las reflectancias superiores a 1 truncadas, siempre del C.I. Pigment blue 15.

En primer lugar se observa que el nuevo modelo matemático proporciona las mismas claridades que el cálculo con corrección de Saunderson. En la figura 45 ambas series están perfectamente superpuestas. En este aspecto, el cálculo sin corrección de Saunderson sigue siendo ligeramente mejor. Por otro lado, en la figura 46 se corrobora lo dicho para las diferencias de color: la única mejora que aporta este nuevo modelo matemático aparece para el sustrato, que se queda a medio camino entre la media experimental y los dos modelos matemáticos anteriores. Pero para cualquier concentración de pigmento la mejora es inapreciable o inexistente.

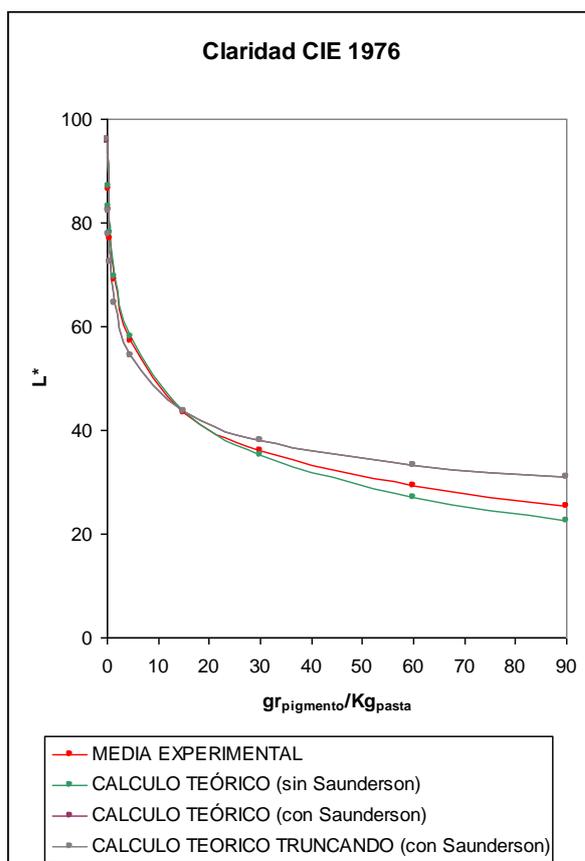


Figura 45: Claridades CIE 1976 de la media experimental, de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson y truncando reflectancias del C.I. Pigment Blue 15

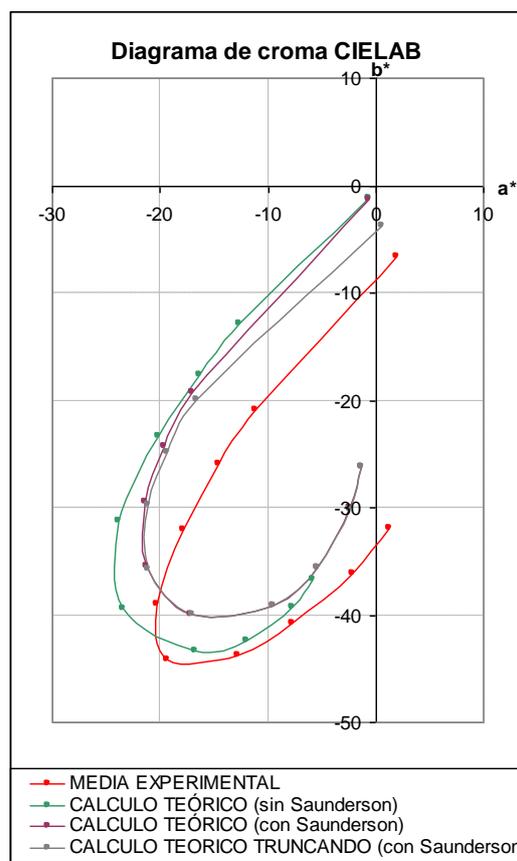


Figura 46: Coordenadas de cromaticidad de la media experimental, de los cálculos teóricos sin y con corrección de Saunderson y truncando reflectancias del C.I. Pigment blue 15

Este modelo matemático se descarta de las posibles soluciones que se probarán en el apartado 5.8, pues es más complicado que los otros dos, y no aporta una mejora sustancial.

Los cálculos, partiendo de las reflectancias superiores a 1 truncadas, de las constantes  $B(\lambda)$  de absorción del resto de pigmentos de la gama se pueden consultar en el archivo Microsoft Excel [6-Prueba truncar.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para cada pigmento, titulada con el propio nombre del pigmento.

## 5.7.- Cálculo del espacio de cromaticidad de la tricromía habitual de pigmentos. Propuesta de tricromías alternativas.

Una buena tricromía, en cualquier tipo de materia colorante, es la que cada uno de los colorantes absorben intensamente en zonas del espectro que los otros dos no absorban y además todo el espectro es cubierto por los tres colorantes. La tricromía ideal estaría formada por tres colores óptimos convenientemente seleccionados. Son colores que se caracterizan por un espectro con dos únicos valores permitidos, 0 y 1. Es decir que absorben totalmente en parte del espectro y absolutamente nada en otras. Son colores conceptuales que realmente no existen en la naturaleza. La tricromía habitualmente utilizada (yellow 83, red 146 y blue 15:1) cubren bastante bien el espectro visible, aunque se observa (figura 47) que existe un cierto valle a partir de 650 nm y se solapan bastante entre sí los tres componentes. Existe otra combinación de 3 pigmentos dentro la gama de 11 pigmentos utilizada que cumple bastante bien estos requisitos: yellow 83, violet 23 y green 7 (figura 48).

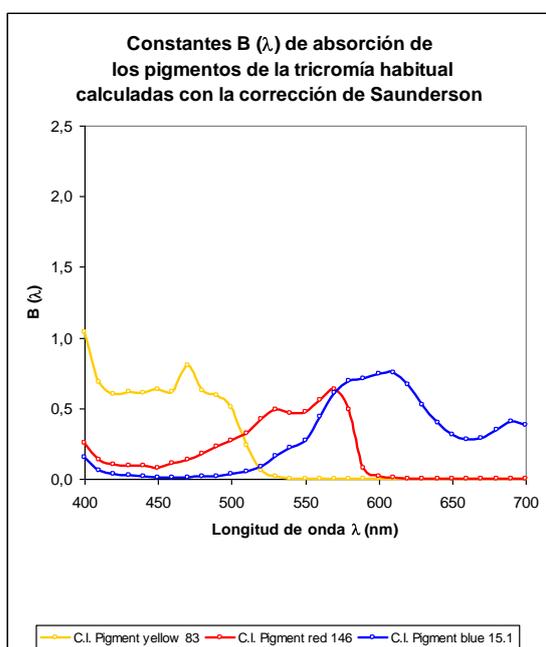


Figura 47: Constantes B de absorción de la tricromía habitual

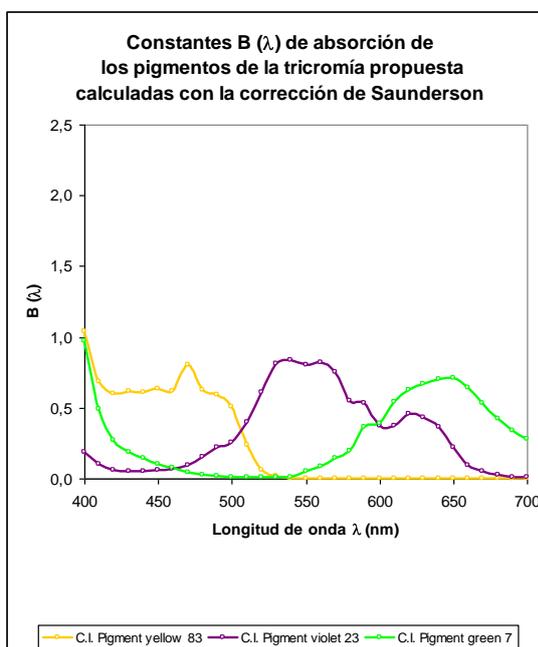


Figura 48: Constantes B de absorción de la tricromía propuesta

En la figura 49 se representa en el diagrama de cromaticidad CIE x,y 1964 el espacio que es posible cubrir con la tricromía habitual calculado mediante el modelo matemático con corrección de Saunderson. En la figura 50 se representa de igual modo el espacio que puede cubrir la tricromía propuesta. La tricromía habitual cubre muy bien la zona de naranjas, beige y rojos, y es bastante corta en la zona de turquesas, verdes y limón. Por el contrario, con la tricromía propuesta se obtendrán naranjas, rojos y rosas poco cromáticos y sin embargo se obtendrán turquesas, verdes y amarillo limón más cromáticos que con el empleo de la tricromía habitual.

El espacio que cubren ambas tricromías cubre áreas aproximadamente equivalentes, pero desplazadas una de la otra. Aparte de no aportar un mayor espacio cromático, esta tricromía es, desde el punto de vista práctico, más cara de utilizar (sus componentes tienen un precio más elevado) y poco práctica para coloristas y diseñadores (más acostumbrados a trabajar con amarillo-rojo-azul).

Los cálculos del espacio cromático cubierto por ambas tricromías se pueden consultar en el archivo MicrosoftExcel [7-Espacio cromatico.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para tricromía, tituladas TRICROMÍA NORMAL y PROPUESTA TRICROMÍA.

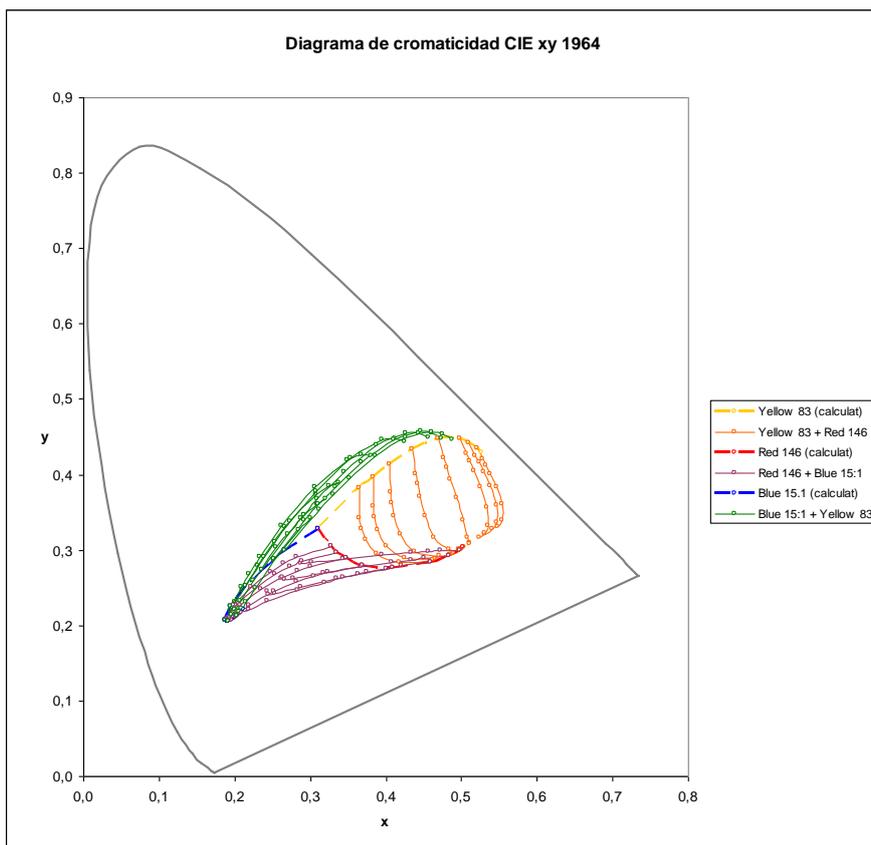


Figura 49: Coordenadas de cromaticidad  $x,y$  de los colores que se pueden obtener con la tricromía habitual, calculados mediante el modelo matemático con la corrección de Saunderson.

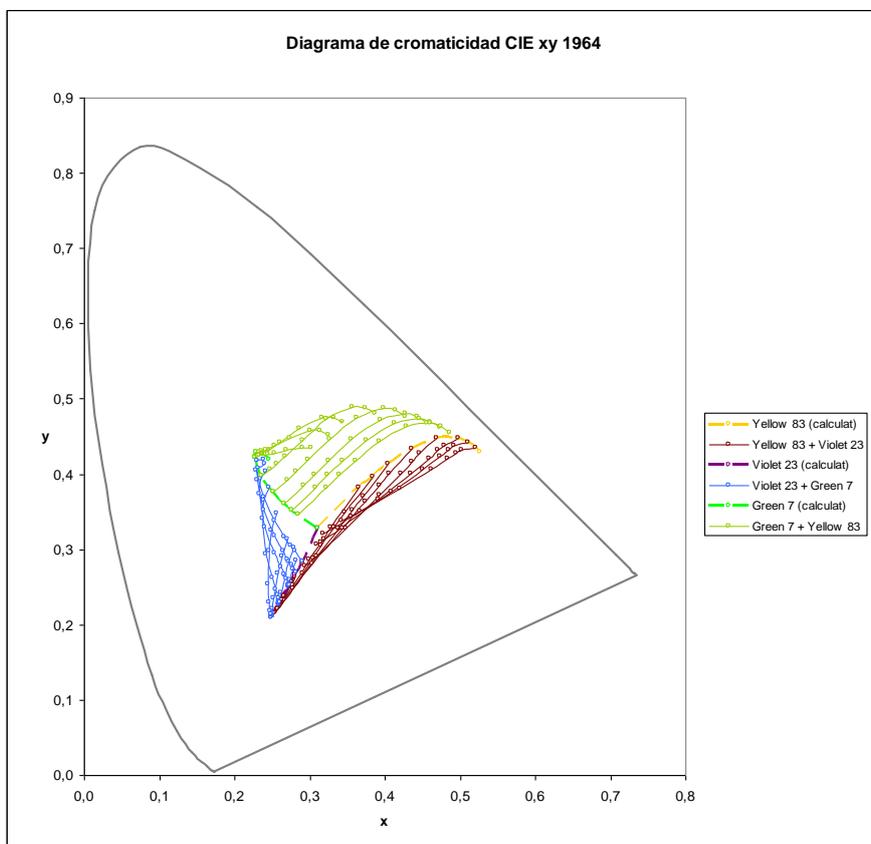


Figura 50: Coordenadas de cromaticidad  $x,y$  de los colores que se pueden obtener con la tricromía propuesta, calculados mediante el modelo matemático con la corrección de Saunderson.

## 5.8.- Comparación de la Claridad CIE 1976 de colores reales, y de las correspondientes con los modelos matemáticos obtenidos.

Para comprobar la bondad de los modelos matemáticos obtenidos, se procede a simular como funcionarían frente a casos reales y compararlos a los datos de claridad CIE 1976 reales.

Se toman aleatoriamente tres combinaciones de 10 colores de estampación de la cocina de colores de la sección de estampación de Colortex. Se estampan sobre el mismo sustrato, marco, varilla, máquina y condiciones que las empleadas en el apartado 3. Se procede a la lectura en el mismo espectrofotómetro en las mismas condiciones. Las recetas de dichos colores se encuentran en la tablas 23 (combinación 1), tabla 24 (combinación 2) y tabla 25 (combinación 3).

Combinación 1	Yello w 17	Yello w 83	Orange 34	Brown mix	Red 146	Red 122	Violet 23	Blue 15:1	Blue 15	Green 7	Black 7
Granate 3				10,00	36,00						
Verde 4		10,08			0,630			5,320			
Verde 5		29,18						15,40			
Verde 6		4,050			0,225			1,425			
Mostaza 7		17,39			0,603				0,240		
Salmón 8		2,304			3,456						
Salmón claro 9		0,864			0,576						
Verde 10		1,170			0,113				0,225		
Beig 11		0,365			0,225				0,113		
Amarillo cl. 12		0,507			0,057						

Tabla 23: Recetas de los colores de la combinación 1

Combinación 2	Yello w 17	Yello w 83	Orange 34	Brown mix	Red 146	Red 122	Violet 23	Blue 15:1	Blue 15	Green 7	Black 7
Beig claro 13		0,077			0,028				0,007		
Marrón osc. 14		15,75			18,00						7,125
Caldera 15		18,00		15,00	13,50						
Marrón 16		9,000			4,500			1,045			
Madera 17		6,602			2,399				0,240		
Rosa 18					0,720						
Azul mar 28		0,630			0,473			2,993			
Verde mar 29		0,768						2,230			
Verde mar 30		0,338			0,057			1,069			
Verde osc. 31		3,600						15,20			

Tabla 24: Recetas de los colores de la combinación 2

Combinación 3	Yello w 17	Yello w 83	Orange 34	Brown mix	Red 146	Red 122	Violet 23	Blue 15:1	Blue 15	Green 7	Black 7
Rosa 19				0,194	0,703						
Rosa 20(*)				0,125	0,590						
Morado 21							1,052			0,675	
Morado 22							0,664		0,225		
Naranja 23		43,20	1,800								
Pistacho 24		3,347								0,472	
Pistacho 25		2,304								0,461	
Marino 26		0,630			2,520			4,988			
Marino 27(*)			0,113					2,909			2,909

Tabla 25: Recetas de los colores de la combinación 3

Se procede al cálculo del coeficiente K/S y de las reflectancias correspondientes, de acuerdo con lo expuesto en el apartado 5.5, con la salvedad de que ahora se trata de mezclas de pigmentos y no pigmentos unitarios, por lo que para calcular el coeficiente K/S se deberá emplear la ecuación [29]:

$$\frac{K(\lambda)}{S(\lambda)} = \frac{K_s(\lambda)}{S_s(\lambda)} + B_1(\lambda) \cdot c_1 + B_2(\lambda) \cdot c_2 + B_3(\lambda) \cdot c_3 + \dots + B_n(\lambda) \cdot c_n \quad [29]$$

COMBINACIÓN 1								
	LECTURAS REALES		CÁLCULO SIN SAUNDERSON			CÁLCULO CON SAUNDERSON		
	L*	COLOR	L*	COLOR	ERROR	L*	COLOR	ERROR
1º	30,94	Granate 3	28,85	Verde 5	1	32,77	Verde 5	1
2º	31,99	Verde 5	30,44	Granate 3	1	34,90	Granate 3	1
3º	38,49	Verde 4	41,48	Verde 4	0	40,18	Verde 4	0
4º	56,12	Salmón 8	58,41	Salmón 8	0	52,79	Verde 6	1
5º	56,78	Verde 6	58,46	Verde 6	0	55,20	Salmón 8	1
6º	59,26	Mostaza 7	61,45	Mostaza 7	0	55,48	Mostaza 7	0
7º	72,24	Salmón claro 9	74,79	Salmón claro 9	0	66,97	Verde 10	1
8º	73,52	Verde 10	74,93	Verde 10	0	68,21	Salmón claro 9	1
9º	75,17	Beig 11	77,59	Beig 11	0	69,67	Beig 11	0
10º	83,59	Amarillo claro 12	85,88	Amarillo claro 12	0	79,30	Amarillo claro 12	0
11º	92,76	Sustrato	92,70	Sustrato	0	87,61	Sustrato	0

9 Posiciones acertadas	5 Posiciones acertadas
2 Errores 1 posición	6 Errores 1 posición
0 Errores >1 posiciones	0 Errores >1 posiciones
0,18 Posiciones equivoc./color	0,55 Posiciones equivoc./color

Tabla 26: Combinación 1 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, por lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

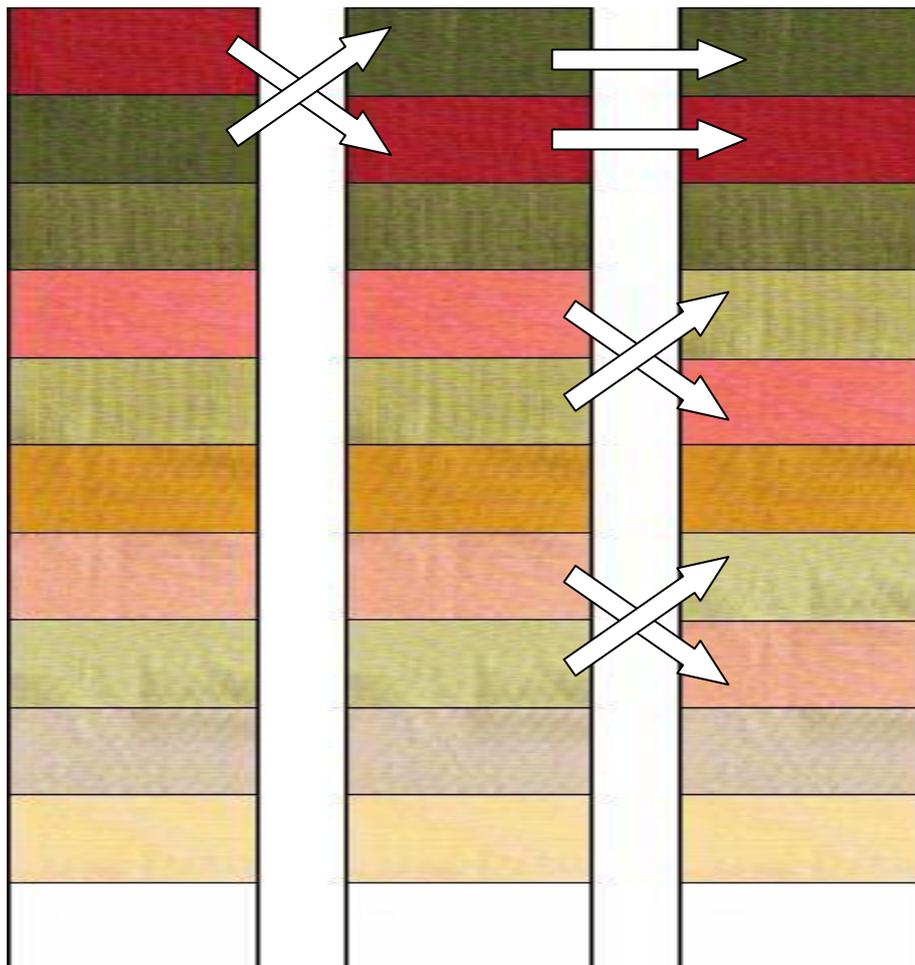


Figura 51: Representación de la combinación 1 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, mediante lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

COMBINACIÓN 2								
	LECTURAS REALES		CÁLCULO SIN SAUNDERSON			CÁLCULO CON SAUNDERSON		
	L*	COLOR	L*	COLOR	ERROR	L*	COLOR	ERROR
1º	23,58	Marrón oscuro 14	20,72	Marrón oscuro 14	0	29,11	Marrón oscuro 14	0
2º	34,96	Verde oscuro 31	31,86	Caldera 15	1	34,99	Caldera 15	1
3º	35,02	Caldera 15	35,91	Verde oscuro 31	1	36,46	Verde oscuro 31	1
4º	44,16	Marrón 16	44,25	Marrón 16	0	42,57	Marrón 16	0
5º	52,60	Azul mar 28	54,37	Madera 17	1	49,41	Madera 17	1
6º	52,65	Madera 17	55,10	Azul mar 28	1	50,22	Azul mar 28	1
7º	59,79	Verde mar 29	60,99	Verde mar 29	0	54,76	Verde mar 29	0
8º	65,71	Verde mar 30	69,06	Verde mar 30	0	62,03	Verde mar 30	0
9º	80,35	Rosa 18	75,69	Rosa 18	0	69,68	Rosa 18	0
10º	87,95	Beig claro 13	89,11	Beig claro 13	0	82,87	Beig claro 13	0
11º	92,76	Sustrato	92,70	Sustrato	0	87,61	Sustrato	0

7 Posiciones acertadas	7 Posiciones acertadas
4 Errores 1 posición	4 Errores 1 posición
0 Errores >1 posiciones	0 Errores >1 posiciones
0,36 Posiciones equivoc./color	0,36 Posiciones equivoc./color

Tabla 27: Combinación 2 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, por lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

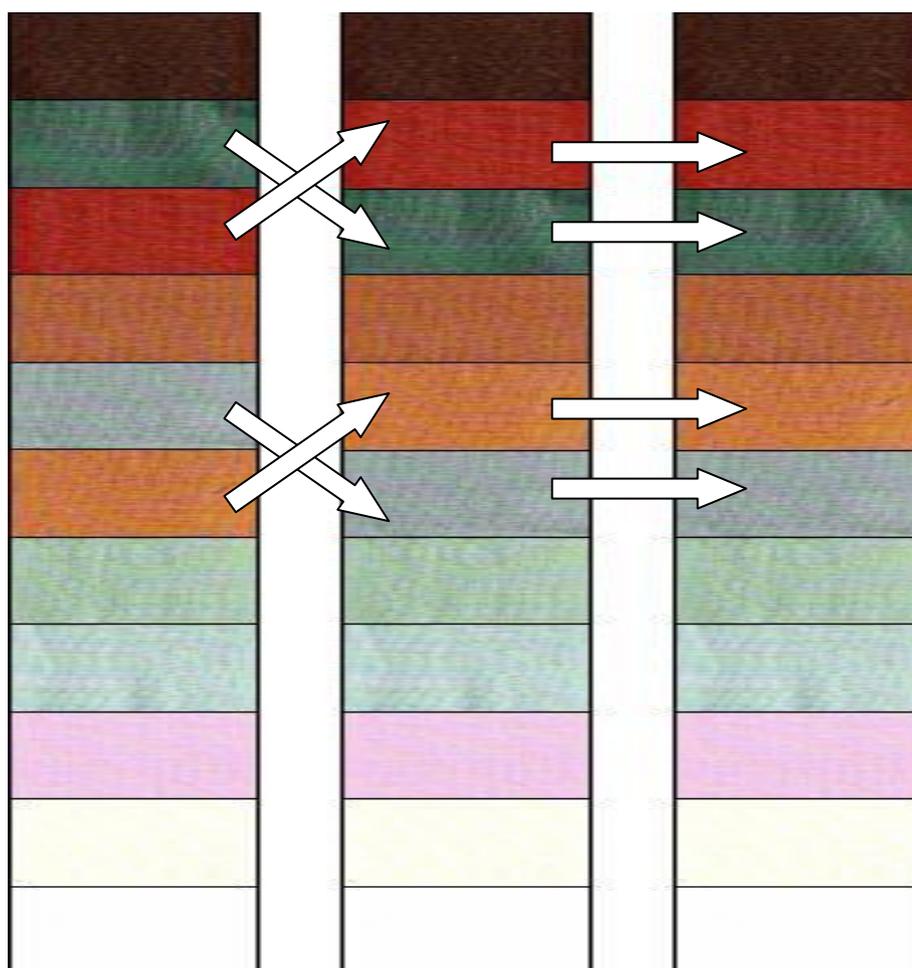


Figura 52: Representación de la combinación 2 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, mediante lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

COMBINACIÓN 3								
	LECTURAS REALES		CÁLCULO SIN SAUNDERSON			CÁLCULO CON SAUNDERSON		
	L*	COLOR	L*	COLOR	ERROR	L*	COLOR	ERROR
1º	34,83	Marino 27(*)	37,10	Marino 27(*)	0	37,25	Marino 27(*)	0
2º	36,93	Marino 26	43,32	Marino 26	0	41,94	Marino 26	0
3º	58,91	Morado 21	62,36	Morado 21	0	56,07	Morado 21	0
4º	64,32	Morado 22	67,63	Morado 22	0	60,58	Morado 22	0
5º	67,16	Naranja 23	68,73	Naranja 23	0	65,45	Naranja 23	0
6º	68,95	Rosa 19	74,00	Rosa 19	0	67,60	Rosa 19	0
7º	69,58	Rosa 20(*)	75,95	Rosa 20(*)	0	69,51	Rosa 20(*)	0
8º	70,05	Pistacho 24	76,64	Pistacho 24	0	70,45	Pistacho 24	0
9º	71,09	Pistacho 25	77,87	Pistacho 25	0	71,49	Pistacho 25	0
10º	92,76	Sustrato	92,70	Sustrato	0	87,61	Sustrato	0

10 Posiciones acertadas	10 Posiciones acertadas
0 Errores 1 posición	0 Errores 1 posición
0 Errores >1 posiciones	0 Errores >1 posiciones
0,00 Posiciones equivoc./color	0,00 Posiciones equivoc./color

Tabla 28: Combinación 3 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, por lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

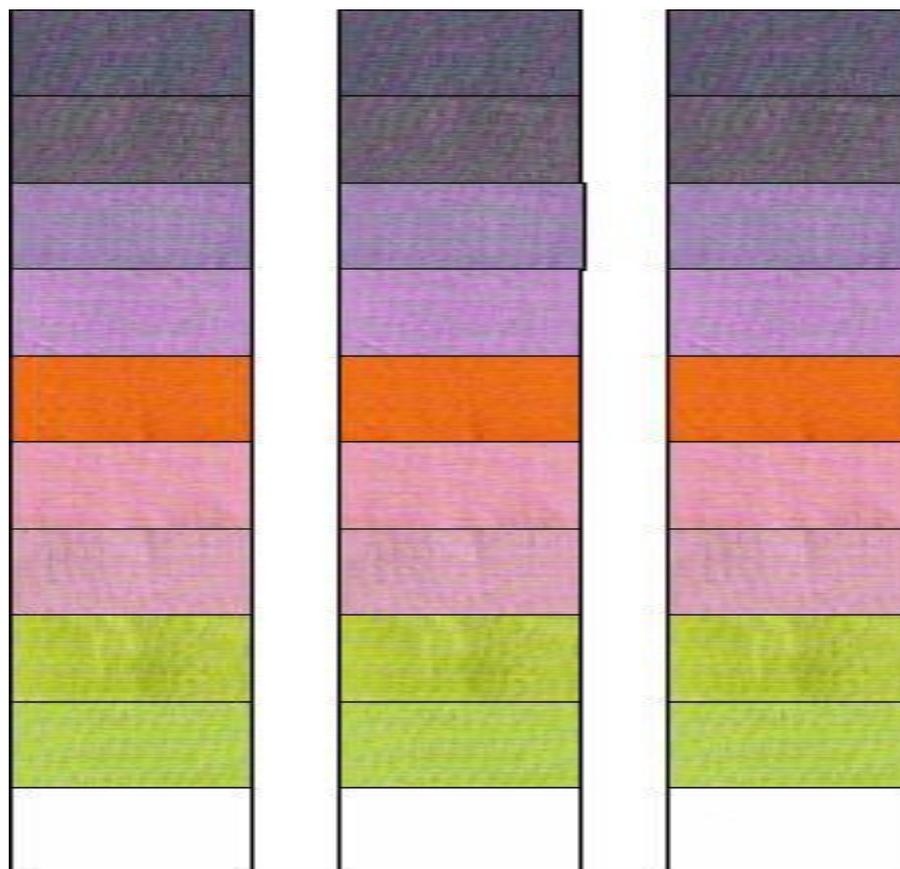


Figura 53: Representación de la combinación 3 de colores ordenados por la claridad CIE 1976, mediante lectura directa en espectrofotómetro (izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (centro) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (derecha)

Los cálculos del espacio cromático cubierto por ambas tricromías se pueden consultar en el archivo Microsoft Excel [8-Simulación ordenación por claridad.xls](#) que se encuentra en el DVD adjunto a la presente memoria. En este archivo existe una hoja para las reflectancias reales, titulada EXPERIMENTAL, otra hoja para el cálculo con el modelo matemático sin corrección de Saunderson, titulada SIN SAUNDERSON, y una tercera hoja para el cálculo con el modelo matemático con corrección de Saunderson, titulada CON SAUNDERSON.

En las tablas 26, 27 y 28 se encuentran los colores de las tres combinaciones ordenados por claridad CIE 1976 por lectura directa en espectrofotómetro (columna izquierda), calculadas con el modelo sin corrección de Saunderson (columna central) y calculadas con el modelo con corrección de Saunderson (columna derecha). Pese a que existe un desfase entre los valores de claridad CIE 1976 reales y las obtenidas mediante los dos modelos matemáticos, al ordenar los colores por claridades se producen muchos menos errores de los que cabría esperar. En todos los casos se trata de errores de únicamente una posición y entre colores con diferencias de claridad CIE 1976 real entorno o incluso menos de una unidad ( $\Delta L^* \leq 1.00$ ). Incluso en una de las tres combinaciones no se producen errores de posición al ordenar los colores por claridad en ninguno de los dos modelos matemáticos.

En las figuras 51, 52 y 53 se encuentran representados los colores de las tres combinaciones ordenados por claridad CIE 1976 según lo establecido en las correspondientes tablas 26, 27 y 28. Se puede comprobar que los errores de posición de colores cometidos por los dos modelos matemáticos no tendrían ningún impacto negativo, en el caso de estar implantados industrialmente alguno de estos modelos. Los colores que han sido ordenados de forma diferente por alguno de los modelos matemáticos, probablemente también lo hubieran sido por el ojo humano, puesto que tienen valores muy parecidos de claridad.

Se podría plantear una hipotética siguiente fase del proyecto en el que se iniciaran pruebas piloto trabajando con alguno de estos modelos matemáticos y comprobar más a fondo la bondad del sistema obtenido. En principio se plantearía el modelo matemático sin corrección de Saunderson, por obtener resultados ligeramente mejores y ser sensiblemente más sencillo.

## 6.- CONCLUSIONES Y PROPUESTA DE FUTUROS TRABAJOS.

No se ha obtenido un buen modelo que se ajuste a las medias experimentales. Ninguno modelo ofrece un ajuste netamente mejor que el otro modelo matemático. Para un pigmento concreto y comparando los resultados de ambos modelos, hay concentraciones en las que se acerca más el cálculo sin corrección de Saunderson, pero otras concentraciones en las que se acerca más el cálculo con corrección de Saunderson. Esto ocurre sin un patrón concreto de conducta.

Valorando la diferencia de color CMC (1:1) entre la media experimental y los resultados de los modelos matemáticos obtenidos, existe un patrón de comportamiento en función de la concentración de pigmento, independientemente del modelo matemático. Ambos dan una diferencia de color elevada para el propio sustrato, sin pigmento, achacable directamente a la fluorescencia del sustrato imposible de modelizar correctamente. A medida que aumenta la concentración de pigmento disminuye las diferencias de color entre la media experimental y ambos modelos, hasta llegar a un mínimo para concentraciones intermedias, debidos a que la influencia de la fluorescencia del blanco óptico disminuye al aumentar la concentración del pigmento. A partir de aquí hasta la máxima concentración, las diferencias de color vuelven a aumentar hasta valores elevados, debido a que durante que el ajuste lineal efectuado para deducir las constantes  $B(\lambda)$  de absorción se ha tenido muy frecuentemente que descartar los valores de las concentraciones más elevadas de pigmento por no ofrecer un ajuste satisfactorio.

Pese a que existe un desfase entre los valores absolutos de claridad CIE 1976 reales y las obtenidas mediante los dos modelos matemáticos, al ordenar los colores por claridades se producen muchos menos errores de los que cabría esperar. En todos los casos se trata de errores de únicamente una posición y entre colores con diferencias de claridad CIE 1976 real entorno o incluso menos de una unidad ( $\Delta L^* \leq 1'00$ ). Incluso en una de las tres combinaciones no se producen errores de posición al ordenar los colores por claridad en ninguno de los dos modelos matemáticos. El error que introduce el modelo matemático es sistemático y no aleatorio, por lo que siempre tiene la misma tendencia, obteniéndose una clasificación de colores de oscuros a claros bastante buena, y perfectamente utilizable en un proceso industrial.

Los modelos matemáticos obtenidos no servirían para reproducir colores con exactitud, pero si sirve para ordenar colores por su claridad.

Como propuesta para futuros trabajos se plantean temas que cubren las lagunas que no ha cubierto satisfactoriamente el presente trabajo.

En primer lugar, corregir el mal ajuste que ofrecen los modelos matemáticos a concentraciones bajas de pigmentos, debidas a la fluorescencia del blanco óptico del sustrato. Para ello se pueden intentar dos vías. Una sería volver a realizar parte experimental con el mismo sustrato sin óptico solo para cálculo de constantes B de absorción, aunque esto se separa de la práctica habitual de los estampadores de la zona, que siempre trabajan con óptico. Otro camino sería probar alguna modificación posterior de la teoría de de Kubelka-Munk para ampliar su uso a los colorantes fluorescentes, aunque son bastante complicadas de aplicar.

Con la corrección de Saunderson sólo se han probado unos valores de reflectancia de Fresnel  $\rho_F = 0'04$  y de  $\rho_D = 0'5$ . Se propone estudiar el ajuste que ofrecerían nuevos valores.

Por último, se propone como propuesta de futuros trabajos el corregir el mal ajuste que ofrecen los modelos matemáticos a concentraciones elevadas de pigmento, al no proporcionar la teoría de una constante un buen ajuste. Pese a que el índice refractivo de los pigmentos orgánicos se aproximan a la unidad y por lo tanto la teoría de una constante debería ser la más adecuada, es posible que a elevadas concentraciones el comportamiento difiera y la teoría de dos constantes ofrezca un mejor ajuste.

## 7.-BIBLIOGRAFÍA:

### 7.1.-Publicaciones:

- Miles, Leslie W.C., *Textile Printing* 2ed., Society of Dyers and Colourists, 1994
- Valdeperas, J., Cegarra, J. y otros *Curso de estampación textil con pigmentos*, Cátedra de Tintura y Aprestos, EUITI Tarrasa, UPB 1982
- *Curso de Estampación Textil*, Cátedra de Tintura y Aprestos, EUITI Tarrasa, UPB 1986
- Shah, H.S., Gandi, R.S. *Medida e igualación de color en textiles*, IMPIVA, 1993
- Capilla, P., Artigas, J.M., Pujol, J. *Fundamentos de colorimetría*, Universitat de València, 2002
- Capilla, P., Artigas, J.M., Pujol, J. *Tecnología del color*, Universitat de València, 2002
- Shevell, Steven K. *The science of color*. 2ed., Elsevier, Amsterdam, 2003
- Gilabert, Eduardo J. *Medida del color*. Universidad Politécnica de Valencia, 2006

### 7.2.-Folletos técnicos:

- *El sistema Helizarin en la estampación textil*. Edita: BASF 1983.
- *Pastas pigmentarias Acramin para la estampación textil*. Edita: BAYER 1991.
- *Colorantes Imperon en la estampación textil*. Edita: HOECHST 1992.
- *Printofix H. Pigmentos para la estampación textil*. Edita: Sandoz 1995.
- *Technical Manual for Textile Printing*. Edita: Sumitomo Chemical Co., Ltd, Tokyo
- Jordà, M. *Estampación Pigmentaria. Curso de Formación Interna*, Colortex S.A., 2000