《陶瓷液体色料性能技术要求》

国家标准编制说明

（征求意见稿）

《陶瓷液体色料性能技术要求》国家标准编制组

2018年7月

《陶瓷液体色料性能技术要求》国家标准

编制说明

# (一)工作简况，包括任务来源、协作单位、主要工作过程、标准主要起草人及其所做的工作等

## 1.1 任务来源

为了配合陶瓷行业转型升级，促进陶瓷液体色料的国产化，进一步提升中国在世界陶瓷行业的地位。实现帮助陶瓷企业了解陶瓷喷墨打印墨水的性能的相关指标要求，有效推动喷墨打印墨水的国产化的需求下。由国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责《陶瓷液体色料性能技术要求》标准的制定工作。

## 1.2 协作单位

## 1.3 主要工作过程

2017年5月，成立标准修订工作组，同时召开第一次工作会议

2017年8月，完成《陶瓷液体色料性能技术要求》工作组讨论稿

2017年10月，完成第一次验证实验工作

2018年1月，召开标准工作会议

## 1.4 主要起草单位和工作组成员及其所做的工作

国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责国内外相关标准的收集及产品性能的验证工作，同时负责拟定标准框架和主要技术要求，并按GB/T 1.1的要求编写标准文本等；陶瓷液体色料生产企业负责完成产品对比测试，提出修改意见等。

各自承担的具体工作：国家陶瓷及水暖卫浴产品质量监督检验中心负责协调和承担标准文本的修订起草工作，参与修订并协助产品部分性能的验证工作；组员单位负责协同实验，相互验证数据的一致性，同时反馈在实施中遇到的各种情况，提出修改意见。

# (二)标准编制原则和确定标准主要内容(如技术指标、参数、公式、性能要求、试验方法、检验规则等)的论据(包括试验、统计数据)，修订标准时，应增列新旧标准水平的对比

## 2.1 修订原则

产品性能的规定是根据以下原则：

1、工作性能达标：性能参数满足陶瓷打印喷头要求，经过检测合格的陶瓷液体色料能够长时间稳定工作。

2、环保性能达标：顺应当下环境保护意识，提出重金属、放射性的检测方法。

3、符合国内生产水平：根据国内厂商生产能力水平做出产品性能要求，避免标准面临“曲高和寡”或产品“粗制滥造”的情况发生。

## 2.2 主要技术内容

**2.2.1 范围**

本标准主要适用于陶瓷液体色料。其特点是含有某种特殊陶瓷粉体的悬浊液或乳浊液，通常包括陶瓷粉体、溶剂、分散剂、结合剂、表面活性剂及其它辅料。通过喷墨打印的方式施在待装饰陶瓷制品上，经600℃以上烧成后起遮盖或装饰作用的液态物料。

**2.2.2 分类**

本标准按陶瓷色料在陶瓷液体色料中存在的形式，可分为溶剂型陶瓷液体色料和渗花型陶瓷液体色料。

溶剂型陶瓷液体色料其色料是以固体颗粒的形式存在的。与溶剂无不混溶。因此是混合物。渗花型陶瓷液体色料其色料是以金属盐的形式存在的，溶解在溶剂中，属于溶液。因此在设定技术要求时，两者的参数有所不同。

**2.2.3 外观质量**

陶瓷液体色料应能在保质期内保持稳定。

对于溶剂型陶瓷液体色料，目视下，不应有分层、沉淀或可见杂质。这一条技术要求主要考察陶瓷液体色料的分散性。由于溶剂型液体色料是混合物，因此考虑到放置一定时间后可能会发生聚集、沉淀现象。

溶剂型陶瓷液体色料的沉淀分为两种，一种是假性沉淀，一种是真性沉淀。一般来说，在合格的溶剂型陶瓷液体色料在质保期内出现的沉淀是假性沉淀，通过摇晃等方法，可以回复溶剂型陶瓷液体色料的原始状态。而真性沉淀不可恢复。如果溶剂型陶瓷液体色料的分散稳定性不够好，则会出现真性沉淀。真性沉淀是指溶剂型陶瓷液体色料的颗粒聚集沉淀后结胶硬化，从而不可恢复。出现真性沉淀后，影响溶剂型陶瓷液体色料使用性能的几大参数如密度、粒径分布、粘度等均会发生变化。

通过简单的目测，可确定溶剂型陶瓷液体色料是否发生沉淀现象。

对于渗花型陶瓷液体色料，色料是溶解在溶剂中的，本质上是属于溶液。因此一般不会发生沉淀分层的现象。因此其标准要求为不得有沉淀或可见杂质。

**2.2.4 粘度**

适当的粘度可确保陶瓷液体色料在墨路内循环流动顺畅，有利于墨水从喷口的喷出和墨滴的均匀形成。粘度太小，则墨水内摩擦力小，液滴呈弯月形而产生阻尼振荡，影响喷射速度；粘度过大，墨水流动性差，且不易形成小液滴。因此将参数设置为8mPa·s～40mPa·s。同时粘度的数值与供应商提供的数值相比，不应偏差较大。从而稳定生产。

**2.2.5 表面张力**

适当的表面张力可以保证墨滴的均匀形成和不粘喷头，有助于喷墨的长期稳定。粘度和表面张力是影响陶瓷液体色料形成墨滴性能的关键因素。

陶瓷液体色料能否形成微小液滴与表面张力具有密切关系。表面张力越大，陶瓷液体色料越容易形成小液滴，减少墨滴尾巴长度，减少飞墨，有助于提高打印精度。但是表面张力太大，陶瓷液体色料难以从打印机喷头喷出，无法形成墨滴。因此将参数设置为20mN·m-1～35mN·m-1。同时表面张力的数值与供应商提供的数值相比，不应偏差较大。从而稳定生产。

**2.2.6 密度**

厂商应提供陶瓷液体色料的密度报告，用于指导企业生产。可用于快速检测样品与前批次样品有无差异。陶瓷液体色料的密度受使用的溶剂种类、色料种类影响很大。因此在这里不做具体的参数要求，仅要求陶瓷液体色料的密度在供应商提供的密度数值±0.05g/mL内。

**2.2.7 粒度分布**

由于喷头孔径和墨水通路系统的制约，液体色料中的色剂颗粒必须足够细小，以保证喷墨的顺畅。陶瓷液体色料中颗粒的粒度分布要尽可能窄，以避免色剂过细带来的显色减弱的现象。

由于陶瓷液体色料使用时与喷墨打印机相关，打印机喷头的更新换代非常迅速。同时喷头的尺寸也在朝着孔径更大的方向发展。因此在设置参数时并未设置强制的要求参数，仅制造商应提供陶瓷液体色料中颗粒的D10、D50、D90、D99报告，且D99与供应商提供数值的偏差应在±10%内。要求D99是由于陶瓷液体色料的使用者更关心使用该款墨水时是否会堵塞喷头。D99是陶瓷液体色料中占总体积99%的颗粒直径小于这个值。这个值与供应商提供数值的偏差应在±10%内，从而避免发生喷头被堵塞的现象。

**2.2.8 陶瓷色料含量**

陶瓷色料含量是陶瓷液体色料在规定条件下烘干后剩余部分占总量的质量百分数，主要是不挥发份含量。陶瓷液体色料主要是无机色料和溶剂组成。固含量其中绝大部分为无机色料。陶瓷液体色料的发色效果与无机色料含量关系密切，这个参数我们将设置为不低于30%，从而保证陶瓷液体色料的发色效果。

**2.2.9 储存稳定性**

储存稳定性分为两个方面，一个是短期稳定性，一个是长期稳定性。通常陶瓷液体色料在保质期内，出现的沉淀现象为假性沉淀。通过摇匀等物理方法即可恢复其原有的状态。但当储存的时间进一步增加，假性沉淀就逐渐变成真性沉淀。此时很难通过摇匀等物理方法恢复其原有的状态。发生真性沉淀时，其密度、粘度、表面张力等参数均会发生改变。储存稳定性差的陶瓷液体色料，更容易发生真性沉淀。若使用这类陶瓷液体色料，则有可能造成喷墨打印机工作不稳定的情况。

为了模拟短期和长期的储存情况，因此使用加热陶瓷液体色料，加速陶瓷液体色料的沉淀。25℃的环境是模拟普通条件下储存的情况，70℃是模拟长时间储存的情况。

**2.2.10 可溶性铅、镉含量**

陶瓷液体色料中使用的色料中可能含有铅和镉元素。铅和镉元素对人体、动植物有一定的危害。因此陶瓷类产品都有相关的标准规定其铅镉溶出量不得超出限制。如GB3810.15-2006《陶瓷砖实验方法 第15部分：有釉砖铅和镉溶出量的测定》、GB/T3534-2002《日用陶瓷器铅、镉溶出量的测定方法》等。另外企业在进行环境评估时，也需要提供产品原料中铅、镉元素的含量，如HJ/T297-2006《环境标志产品技术要求 陶瓷砖》。因此有必要规定陶瓷液体色料可溶性铅、镉含量的测定方法。

**2.2.11 放射性核素限量**

GB 6566-2010《建筑材料放射性核素限量》规定了建筑材料的放射性检测方法和使用场合的限制。陶瓷液体色料作为陶瓷砖的原料之一，有必要进行放射性监控，从而避免发生陶瓷砖放射性超标的情况发生。

**2.2.12 陶瓷液体色料发色性能**

陶瓷液体色料发色性能是衡量陶瓷液体色料性能的核心及关键。第一、陶瓷液体色料在烧制后应呈现出使用者希望出现的颜色，不应与使用者预期较大；第二、单位质量的陶瓷液体色料发色性能应稳定，即在砖坯上施加同样厚度、质量的但批次不同的陶瓷液体色料时，颜色的深浅应基本一致；第三、陶瓷液体色料的发色性能与釉料的使用、烧成制度有密切关系。因此需要生产厂家提供陶瓷液体色料应该在什么样的条件下使用。

因此在设置该技术要求时，引入比对样。比对样是由买卖双方共同确定的陶瓷液体色料。在实验方法时引入生产厂家提供的技术条件。同时在设计实验方法时尽可能降低外界因素。从而保证陶瓷液体色料发色性能具有可操作性。

**2.2.13 pH值**

水溶型的陶瓷液体色料的pH值应在4~10范围内。pH值过高或过低均有可能腐蚀设备，加速设备的老化。因此设置该项目。保护陶瓷喷墨打印设备。

**2.2.14 110℃挥发性总有机物**

陶瓷液体色料中使用的溶剂，可能会含有低沸点的可挥发性有机物。这些低沸点的有机物非常容易挥发，形成蒸汽。在工厂中，陶瓷液体色料会直接暴露在大气环境下，操作人员可能会吸入这些低沸点有机物的蒸汽。有可能会危害健康。因此从这个角度考虑，陶瓷液体色料的挥发性总有机物含量需要有限制。

因此设置该项目，用于测定在110℃环境下挥发性总有机物的含量。保证肯能会接触到陶瓷液体色料的相关人员的健康安全。

# (三)主要试验(或验证)的分析、综述报告，技术经济论证，预期的经济效果

在本次标准起草过程中，共测试了3种、来自2个不同厂家的陶瓷液体色料。经验证，本标准采用的检测方法均适用于陶瓷液体色料的检测。由于目前是工作组讨论稿，尚未进行大量实验验证。下一步需要陶瓷液体色料生产企业及使用企业，共同验证本标准的实验内容。实验结果见实验验证报告。

在本标准编制前，国产陶瓷液体色料行业经历了一个曲折的过程。在我国陶瓷行业喷墨打印技术兴起并发展初期，国外进口陶瓷液体色料及喷墨设备商对我国国内陶瓷液体色料及喷墨设备厂家进行严密的技术封锁，在技术“垄断”之下陶瓷液体色料价格曾高达60万欧元/吨，喷墨机甚至上千万每台。随着中国企业参与到陶瓷液体色料的行业，逐渐打破了国外对陶瓷喷墨行业的垄断。

陶瓷液体色料发展史

2000年，Ferro公司提交名为 《用于陶瓷釉面砖／瓦和表面的彩色喷墨印刷的独特的油墨和油墨组合》的专利，阐述了陶瓷喷墨墨水的制作方法，为陶瓷喷墨打印技术奠定基础；

2000-2006年间，陶瓷墨水以可溶性墨水为主，但由于可溶性墨水的色彩范围低、稳定性差和成本高等弊端，制约了喷墨打印技术的发展；

2006年，西班牙Esmalglas-Itaca、Chimigraf、Colorobbia、Torrecid四家公司相继进入了陶瓷喷墨墨水领域，推动了陶瓷喷墨墨水的发展；

2008年，中国引进数码喷墨打印技术，陶瓷喷墨墨水进入中国，同时，国内一批优秀的企业开始着手自主研制陶瓷喷墨墨水；

2011年，国产墨水突破技术封锁，首度集中亮相“2011中国国际陶瓷工业技术与产品展览会”，宣告进入生产应用阶段，引爆全场；

2012-2014年，功能性墨水、渗花墨水相继进入中国市场，墨水的产品体系进一步丰富与完善；

2014年底，经过3年时间的沉淀，国产墨水市场份额突破50%，实现对进口墨水的逆袭；

2015年至今，陶瓷喷墨墨水创新产品不断涌现，市场格局也一再变化，由早期的“无序”逐步迈入“有序”阶段，至今已经初步显露出“多头并存”的发展势头。

采访业内人士，截止2014年12月，进口墨水的价格已经跌至8万元每吨。国产陶瓷液体色料的市场占有率从2013年的25%增至2014年50%以上。

预计本标准正式颁布后，有助于规范陶瓷液体色料行业，引导该行业健康发展。帮助国内陶瓷液体色料企业进一步扩大市场份额。

# (四)采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无

# (五)与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

无

# (六)重大分歧意见的处理经过和依据

无

# (七)国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议作为推荐性国家标准

# (八)贯彻国家标准的要求和措施建议(包括组织措施、技术措施、过渡办法等内容)

无

# (九)废止现行有关标准的建议

无

# (十)其他应予说明的事项

无