

Reproducción del color con colorantes



Sumario

- Introducción
- Teoría óptica de medios transparentes
 - Ley de Bouguer-Beer
- Teoría óptica de medios translúcidos y opacos
 - Ley de Kubelka-Munk
- Formulación de colorantes por ordenador

Introducción

- Formulación de color:
 - ¿Qué cantidades de los colorantes (primarios) mezclamos para conseguir el color deseado? ⇒ Cálculo de recetas de color
- ¿Qué aspectos físico-químicos de los colorantes debemos tener en cuenta para seleccionar una receta u otra similar?
- Corrección de la receta de color:
 - ¿Cómo debemos variar las cantidades iniciales de los colorantes para alcanzar el color final deseado?

Introducción

¿Cuál es la diferencia entre un tinte y un pigmento?

Tintes (*dyes*) y pigmentos (*pigments*) son componentes químicos responsables de buena parte de los colores en la naturaleza. Se suelen añadir a los productos artificiales como los tejidos o los alimentos para que tengan un color deseado.

<http://www.colorantshistory.org/>

Introducción

TINTES

- Los tintes son solubles en la materia a la que se aplican (agua o disolvente orgánicos)
- Tienen afinidad química al sustrato
- Tienden a absorber la luz y no a dispersarla
- Los tonos claros que se ven en los cristales tintados o en los filtros de colores transparentes se deben a tintes
- Aplicaciones: fibras textiles, papel

Introducción

PIGMENTOS

- Los pigmentos son insolubles en el medio al que se aplican
- Tienen afinidad química entre ellos (red cristalina)
- Absorben y dispersan la luz
- Este proceso de dispersión se puede ver en los pigmentos plásticos o en las pinturas
- Aplicaciones: pinturas, tintas de imprenta, plásticos, hormigón y cemento, cerámica y vidrio

Introducción

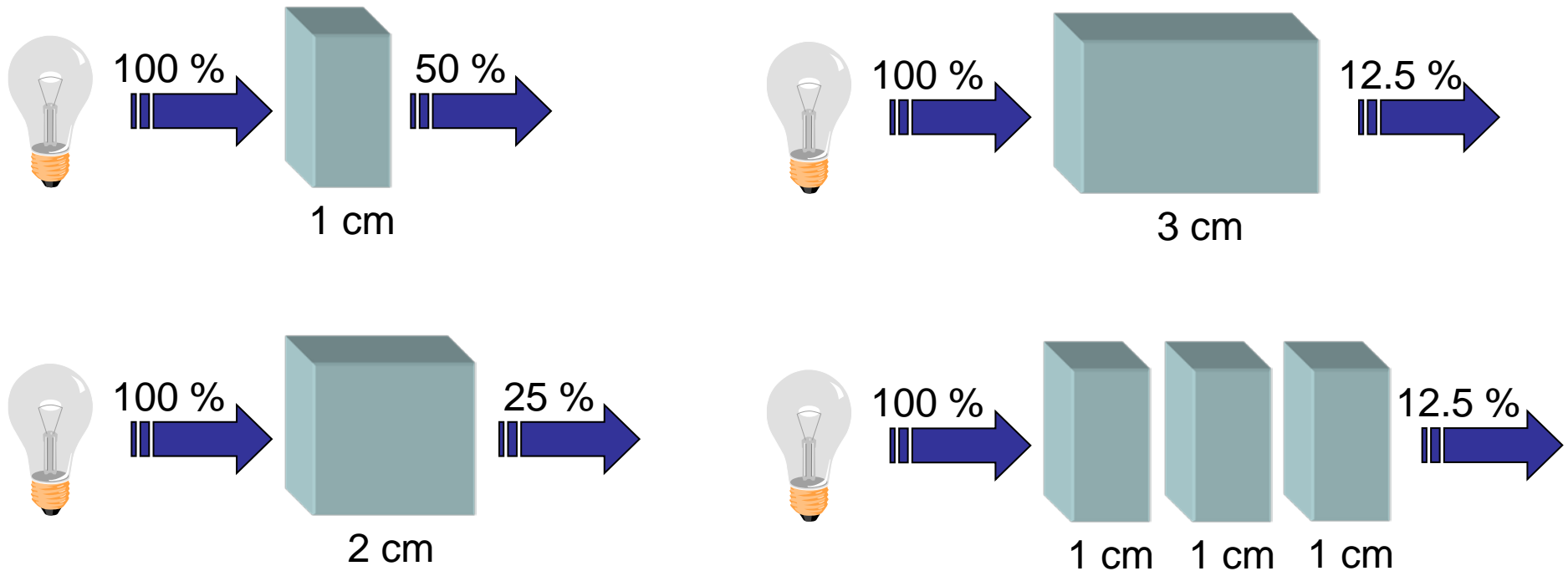
- Clasificación de los colorantes: [Colour Index](#)
 - Orgánicos - inorgánicos
 - Sintéticos - naturales
 - Familias químicas: Azo (-N=N-), carbonilo (C=O), ftalocianina, ion arilcarbonio, sulfuro, polimetino y nitro
 - Clasificación por aplicación tintórea: propiedades a conseguir
 - Color deseado
 - Propiedades de solidez a la luz, intemperie, calor, lavado, disolventes, ataques químicos (ácidos y álcalis), etc

Introducción

- Conceptos iniciales:
 - Grados de libertad: n° de colorantes disponibles por sustrato
 - Objetivos de reproducción:
 - Espectral: solamente con colorantes iguales al estándar
 - Colorimétrico: igualaciones metaméricas
 - Receta calculada bajo iluminante D65
 - Valoración del metamerismo bajo iluminantes A, F2, F7 y F11
 - Coste de la receta:
 - Equilibrio entre propiedades físico-químicas y el metamerismo

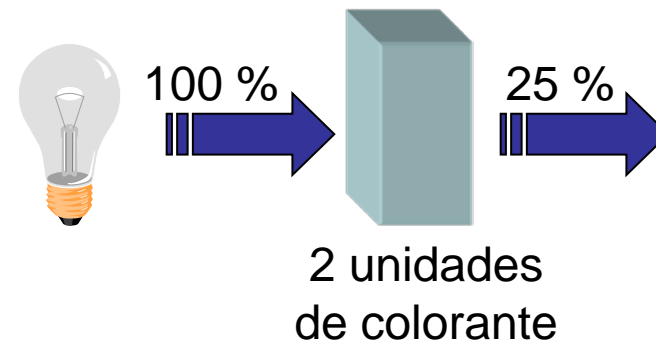
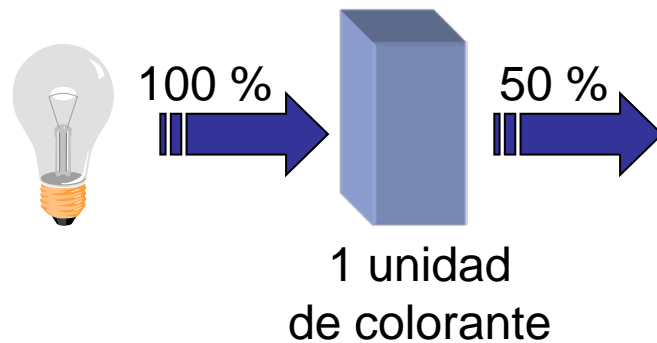
Teoría óptica de medios transparentes

- Ley de Bouguer (1729):
 - La densidad óptica es proporcional al grosor



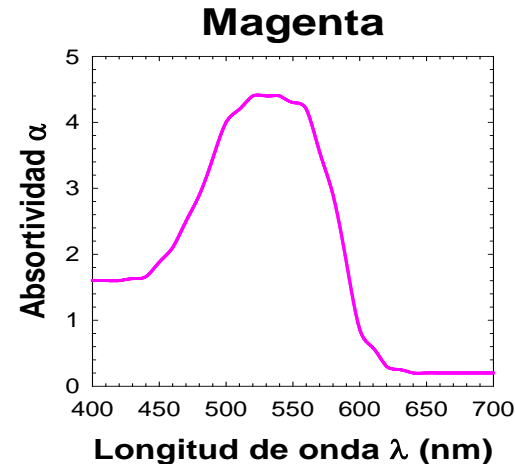
Teoría óptica de medios transparentes

- Ley de Beer (1852):
 - La densidad óptica es proporcional a la concentración



Teoría óptica de medios transparentes

- La **absortividad** $\alpha(\lambda)$ es un parámetro intrínseco del colorante



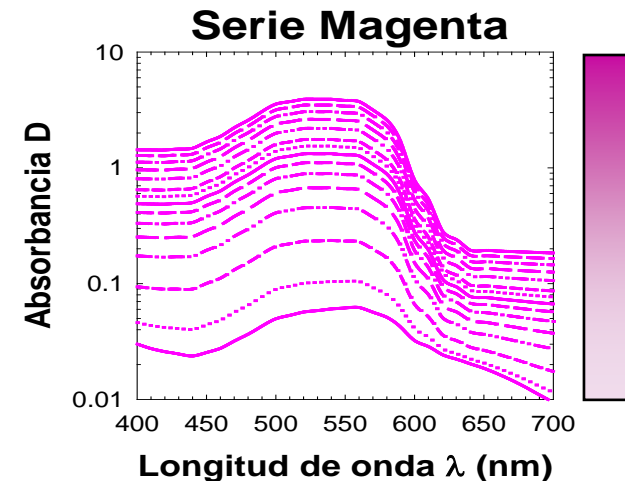
- La **absorbancia** o **densidad óptica** D es proporcional a la concentración efectiva

$$D(\lambda) = \alpha(\lambda) c e \quad \text{Densidad óptica}$$

$\alpha(\lambda) \rightarrow$ absortividad

$c \rightarrow$ concentración

$e \rightarrow$ espesor



Teoría óptica de medios transparentes

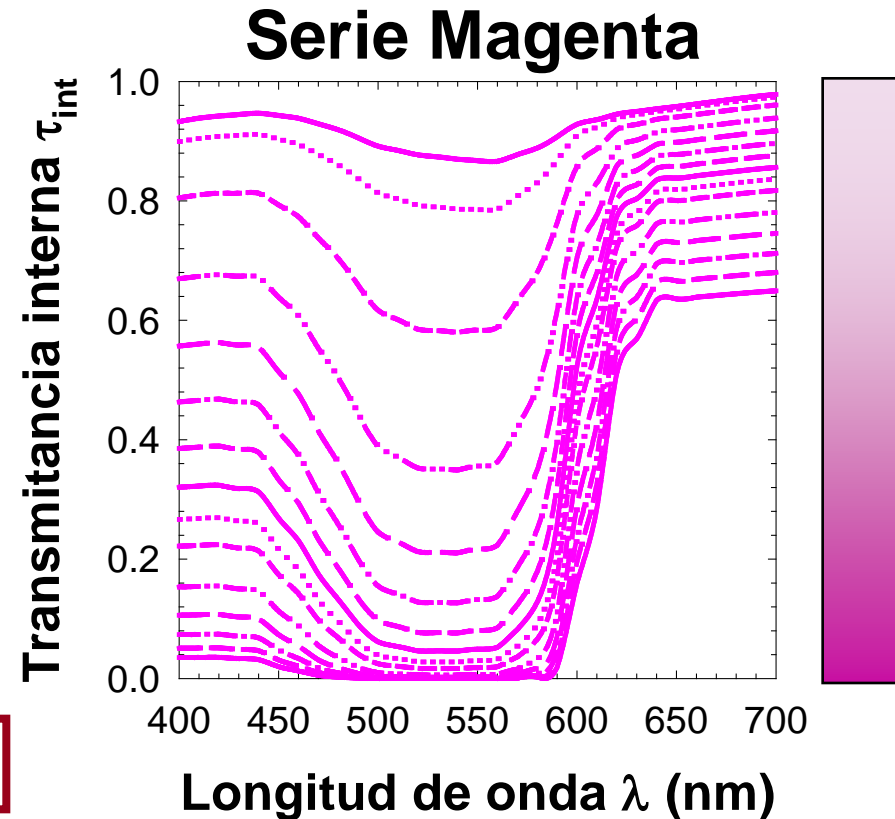
- Ley de Bouguer-Beer:
 - La transmitancia interna es el antilogaritmo de la absorbancia

$$\tau_{\text{int}}(\lambda) = 10^{-D(\lambda)}$$

- La transmitancia medida depende del factor de reflexión K_1 de Fresnel de la 1ª cara

$$\tau_m(\lambda) = \frac{(1-K_1)^2 \tau_{\text{int}}(\lambda)}{1 - [K_1 \tau_{\text{int}}(\lambda)]^2} \rightarrow \boxed{\text{CIE - XYZ}}$$

$$K_1 = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

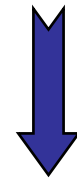


Teoría óptica de medios transparentes

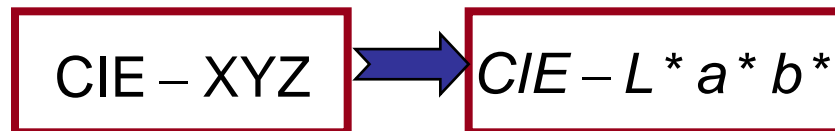
- Ley de Bouguer-Beer: generación de colores

Densidad óptica $\rightarrow D_{\text{mix}}(\lambda) = D_1(\lambda) + D_2(\lambda) + \dots + D_N(\lambda) + D_{\text{sust}}(\lambda)$

$$D_{\text{mix}}(\lambda) = \alpha_1(\lambda)c_1e_1 + \alpha_2(\lambda)c_2e_2 + \dots + \alpha_N(\lambda)c_Ne_N + D_{\text{sust}}(\lambda)$$

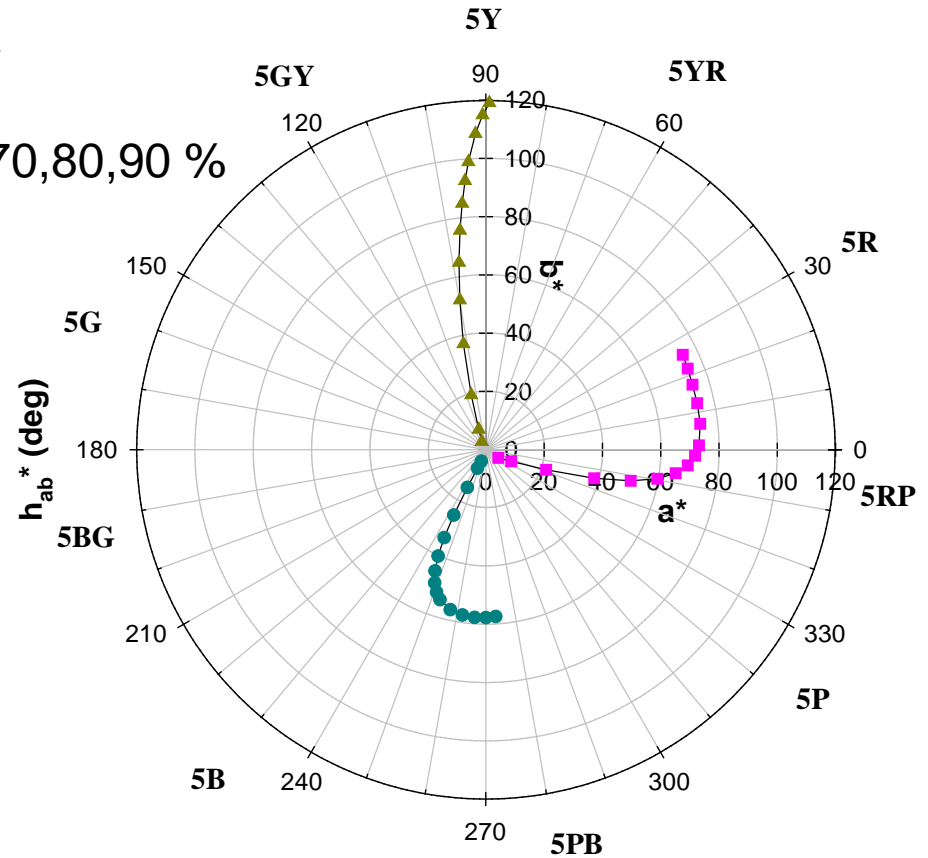
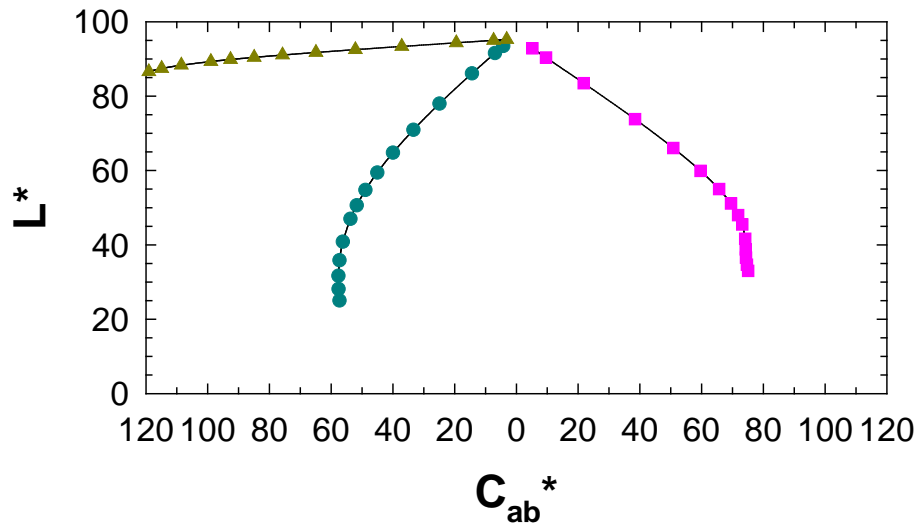


como ya hemos visto:



Teoría óptica de medios transparentes

- Ejemplo:
 - serie cromática de los colorantes CMY
 - 1,2,5,10,15,20,25,30,35,40,50,60,70,80,90 %



Teoría óptica de medios transparentes

- Ley de Bouguer-Beer: formulación de tintes

Datos de entrada $\left\{ \begin{array}{l} \alpha_1(\lambda), \alpha_2(\lambda), \alpha_3(\lambda) \text{ tintes} \\ D_{sust}(\lambda) \text{ sustrato} \\ D_{std}(\lambda) \text{ color - cliente} \end{array} \right.$

Objetivo: ¿ $(ec)_1, (ec)_2, (ec)_3 \setminus XYZ(copia) = XYZ(std)$?

Enfoque: *espectral*, tintes del estándar conocidos

Solución: *regresión lineal*

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \alpha_1(\lambda_1) & \alpha_2(\lambda_1) & \alpha_3(\lambda_1) \\ \alpha_1(\lambda_2) & \alpha_2(\lambda_2) & \alpha_3(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \alpha_1(\lambda_n) & \alpha_2(\lambda_n) & \alpha_3(\lambda_n) \end{bmatrix}_{3 \times n}$$

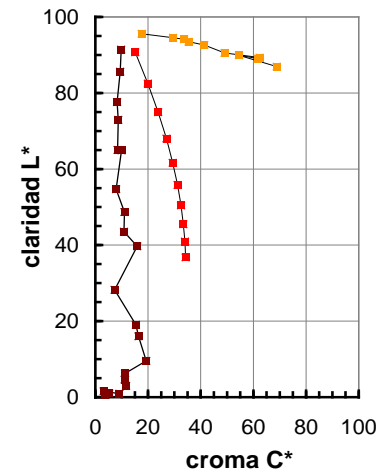
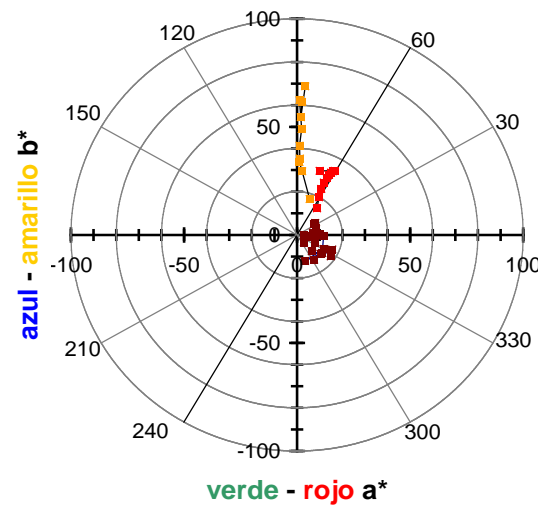
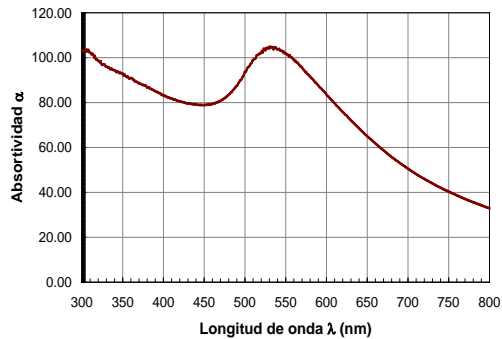
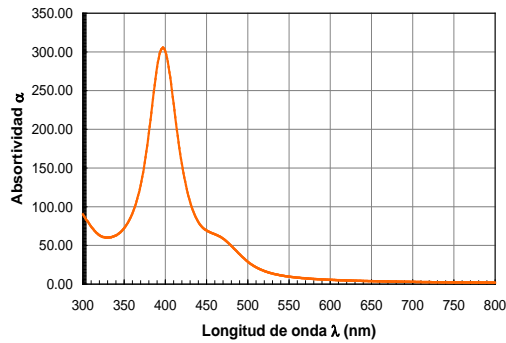
$$\mathbf{D}_{std} = \begin{bmatrix} D_{std}(\lambda_1) \\ D_{std}(\lambda_2) \\ \vdots \\ D_{std}(\lambda_n) \end{bmatrix}_{1 \times n}, \quad \mathbf{D}_{sust} = \begin{bmatrix} D_{sust}(\lambda_1) \\ D_{sust}(\lambda_2) \\ \vdots \\ D_{sust}(\lambda_n) \end{bmatrix}_{1 \times n}$$

$$\mathbf{D}_{std} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{c} + \mathbf{D}_{sust} \Rightarrow \mathbf{c} = \begin{bmatrix} (ec)_1 \\ (ec)_2 \\ (ec)_3 \end{bmatrix} = \mathbf{A}^+ (\mathbf{D}_{std} - \mathbf{D}_{sust})$$

siendo $\mathbf{A}^+ = (\mathbf{A}^t \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^t$

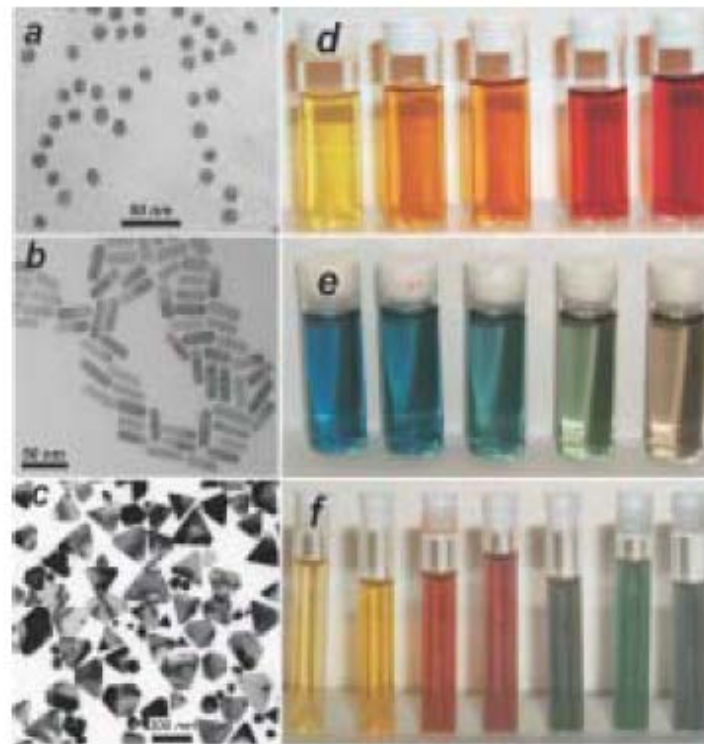
Teoría óptica de medios transparentes

- Ejemplo:
 - Nanocolorantes



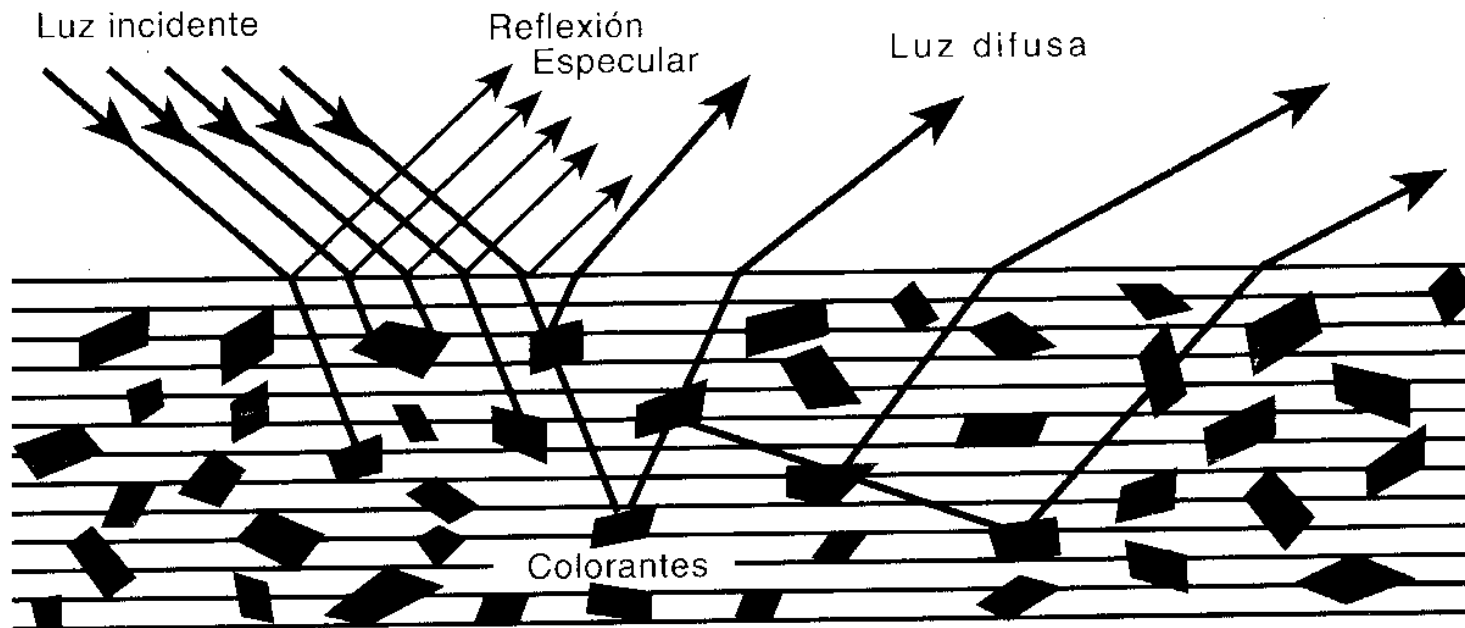
Teoría óptica de medios transparentes

- Ejemplo:
 - Nanocolorantes, influencia del tamaño y geometría de las partículas



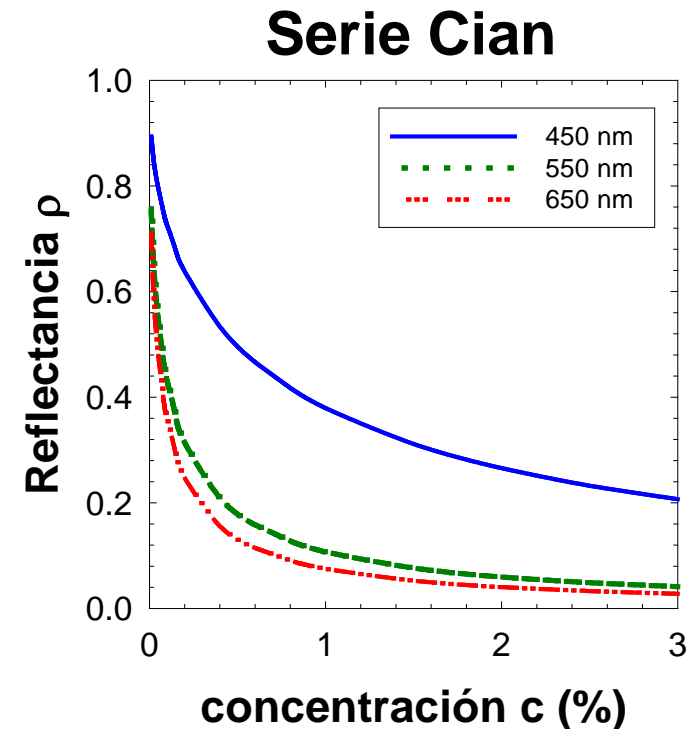
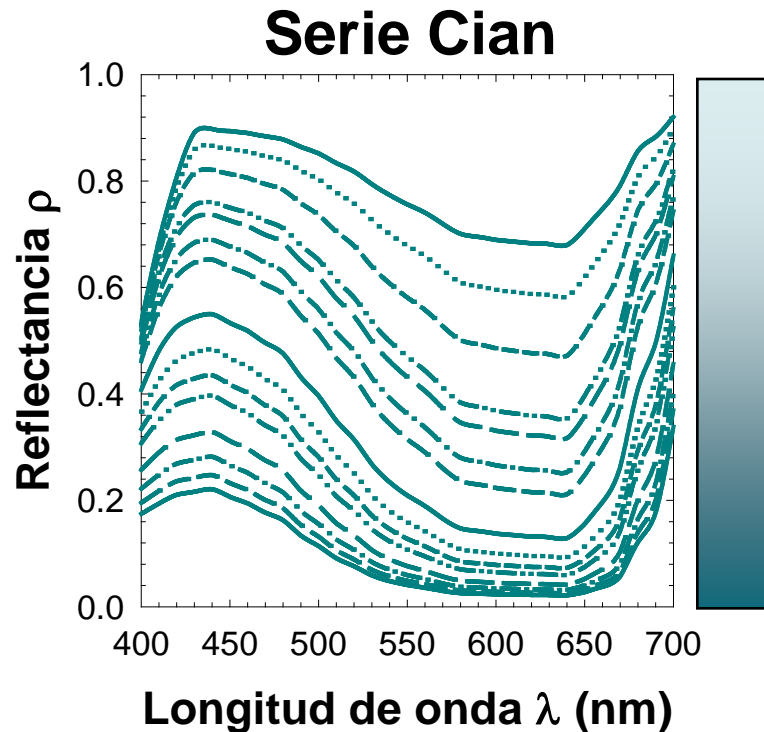
Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

- La reflectancia espectral difusa es el resultado de la absorción (K) y dispersión (S) de la luz por parte de los colorantes



Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

- La reflectancia espectral no varía proporcionalmente (de forma lineal) con la concentración



Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

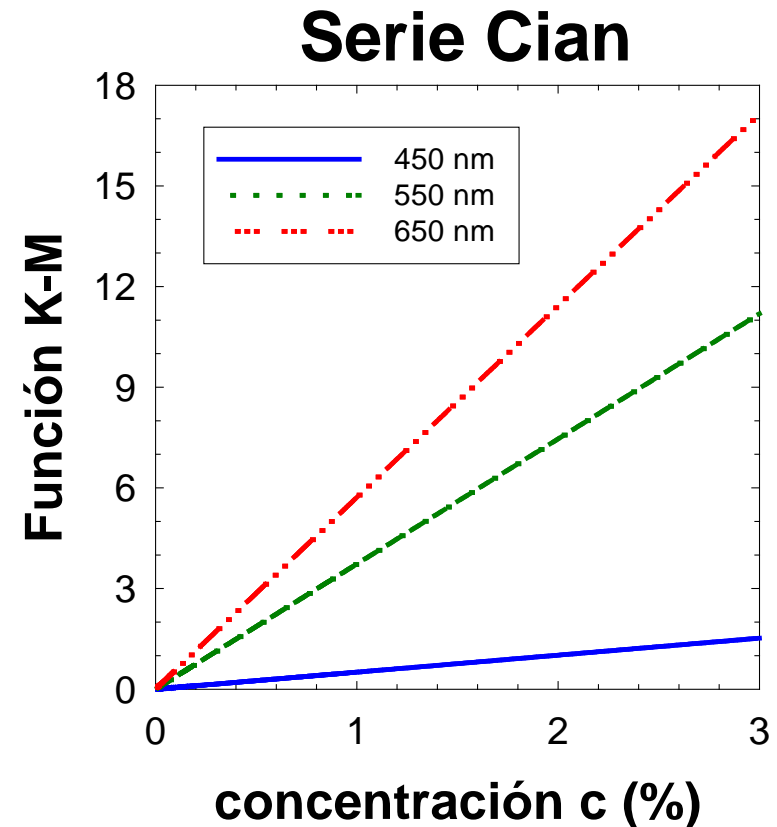
- Ley de Kubelka-Munk: la función K-M es lineal con la concentración

$$\forall \lambda: \begin{cases} \frac{dI}{dx} = -(K + S)I + SJ \\ \frac{dJ}{dx} = (K + S)J - SI \end{cases}$$

$$\Rightarrow \rho_x = \frac{J_x}{I_x}, \quad \left. \frac{d\rho_x}{dx} \right|_{x \rightarrow \infty} = 0$$

$$\forall \lambda: \rho_{int} \equiv \rho_{\infty} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}$$

$$\forall \lambda: f(\rho) = \frac{(1 - \rho_{\infty})^2}{2\rho_{\infty}} \text{ función K - M}$$



Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

- Ley de Kubelka-Munk para pigmentos (2 ctes): plásticos y pinturas

$$K_{mix}(\lambda) = k_1(\lambda)c_1 + k_2(\lambda)c_2 + \dots + k_N(\lambda)c_N + K_{sust}(\lambda)$$

$$S_{mix}(\lambda) = s_1(\lambda)c_1 + s_2(\lambda)c_2 + \dots + s_N(\lambda)c_N + S_{sust}(\lambda)$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: \left(\frac{K}{S} \right)_{mix} = \frac{k_1 c_1 + k_2 c_2 + \dots + k_N c_N + K_{sust}}{s_1 c_1 + s_2 c_2 + \dots + s_N c_N + S_{sust}}$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: \rho_{int} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: \rho_m = K_1 + \frac{(1 - K_1)(1 - K_2)\rho_{int}}{1 - K_2 \rho_{int}}, \quad \text{geometrías } d/0 \text{ spinc} \rightarrow \text{CIE - XYZ}$$

Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

- Ley de Kubelka-Munk para tintes (1 cte): fibras textiles, cuero y papel

$$K_{mix}(\lambda) = k_1(\lambda)c_1 + k_2(\lambda)c_2 + \dots + k_N(\lambda)c_N + K_{sust}(\lambda)$$

$$S_{mix}(\lambda) = S_{sust}(\lambda)$$

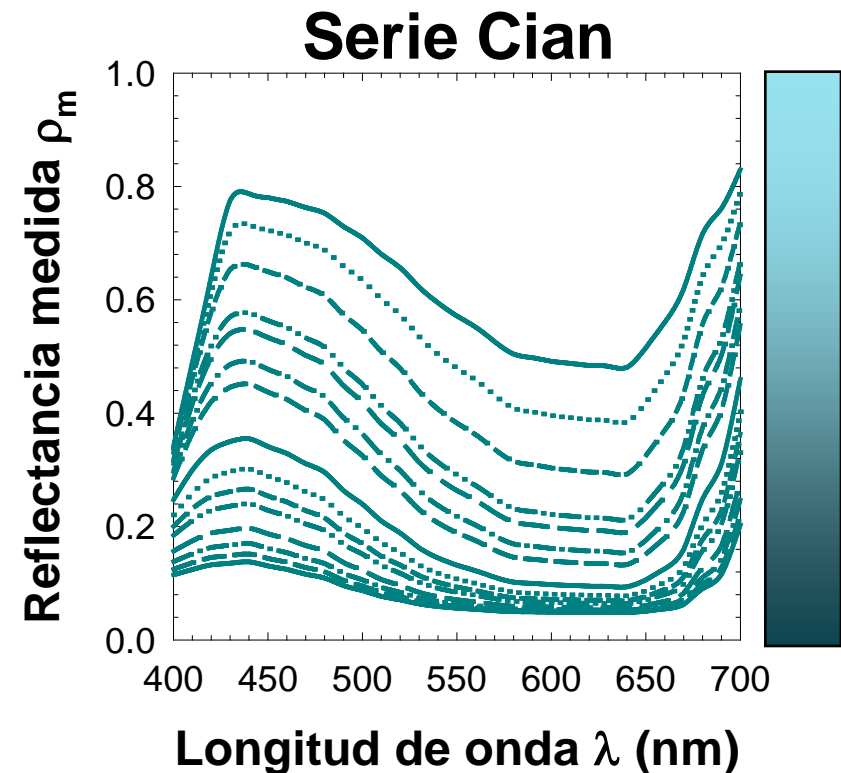
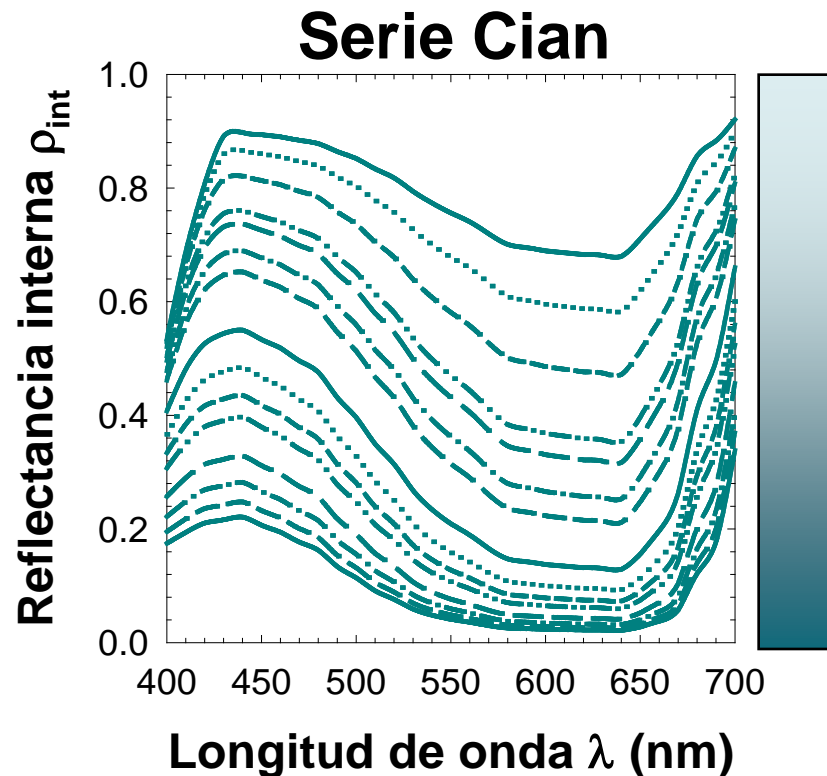
$$\Rightarrow \forall \lambda: \left(\frac{K}{S}\right)_{mix} = \frac{k_1 c_1 + \dots + k_N c_N + K_{sust}}{S_{sust}} = \left(\frac{k}{s}\right)_1 c_1 + \dots + \left(\frac{k}{s}\right)_N c_N + \left(\frac{K}{S}\right)_{sust}$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: \rho_{int} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\left(1 + \frac{K}{S}\right)^2 - 1}$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: \rho_m = K_1 + \frac{(1 - K_1)(1 - K_2)\rho_{int}}{1 - K_2 \rho_{int}}, \quad \text{geometrías } d/0 \text{ spinc} \rightarrow \text{CIE - XYZ}$$

Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

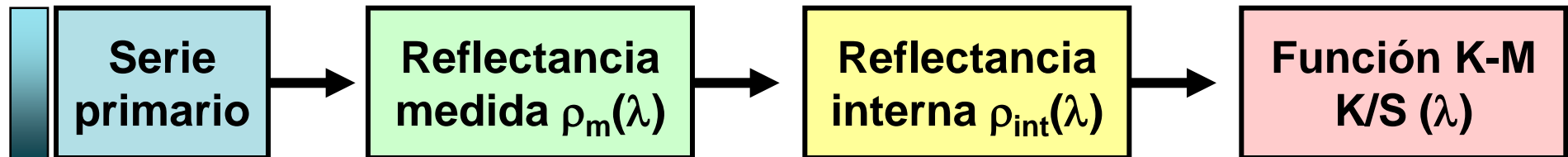
- Ley de Kubelka-Munk para tintes (1 cte): fibras textiles, cuero y papel



Teoría óptica de medios translúcidos y opacos

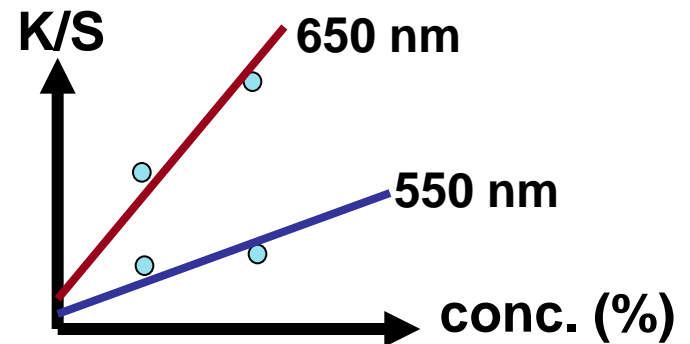
- Ley de Kubelka-Munk para tintes (1 cte): calibración de los tintes

$$\forall \lambda: \left(\frac{K}{S}\right)_{mix} = \left(\frac{k}{s}\right)_1 c_1 + \left(\frac{K}{S}\right)_{sust} \Rightarrow \left(\frac{k}{s}\right)_{tinte} = \frac{\left(\frac{K}{S}\right)_{mix} - \left(\frac{K}{S}\right)_{sust}}{c}$$



$$\Rightarrow \forall \lambda: f(\rho_\lambda) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - \rho_{int})^2}{2\rho_{int}} = mc + b \text{ (ajuste lineal)}$$

$$\Rightarrow \forall \lambda: m \equiv \left(\frac{k}{s}\right)_{tinte} \text{ y } b \equiv \left(\frac{K}{S}\right)_{sust}$$



Formulación de color con 1 colorante

Regresión lineal multi - dimensional: igualación de la curva de reflectancia espectral ρ_λ del estándar usando todos los colorantes de forma simultánea mediante mínimos cuadrados

$$c = \frac{\sum_{\lambda} a_{\lambda} \left[f(\rho_{\lambda})^{std} - f(\rho_{\lambda})^{sust} \right]}{\sum_{\lambda} (a_{\lambda})^2} ; \quad \lambda \in [400, 420, \dots, 680, 700] \text{ nm}$$

donde $a_{\lambda} \equiv \left(\frac{k}{s} \right)_{\lambda}^{\text{colorante}}$ y $f(\rho_{\lambda}) = \frac{(1 - \rho_{\lambda})^2}{2\rho_{\lambda}}$ función K - M

Formulación de color con 2 colorantes

Regresión lineal multi - dimensional: igualación de la curva de reflectancia espectral ρ_λ del estándar usando todos los colorantes de forma simultánea mediante mínimos cuadrados

$$\begin{bmatrix} C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} = \mathbf{T}^{-1} \cdot \mathbf{U} \quad , \quad \text{con} \quad \mathbf{T} = \begin{bmatrix} A_1^2 & A_1 A_2 \\ A_2 A_1 & A_2^2 \end{bmatrix} \quad \text{y} \quad \mathbf{U} = \begin{bmatrix} A_1(F - S) \\ A_2(F - S) \end{bmatrix}$$

$$\text{con} \quad A_1 = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{(1)} \quad , \quad A_2 = \sum_{\lambda} a_{\lambda}^{(2)} \quad , \quad F = \sum_{\lambda} f(\rho_{\lambda})^{std} \quad , \quad S = \sum_{\lambda} f(\rho_{\lambda})^{sust}$$

$$(1) \equiv \text{colorante 1} \quad , \quad (2) \equiv \text{colorante 2} \quad , \quad \lambda \in [400, 420, \dots, 680, 700] \text{ nm}$$

Formulación de color con 3 colorantes

Enfoque combinatorio: igualación triestímulo XYZ bajo D65 del estándar usando la fórmula combinatoria $\binom{n}{3}$ con n colorantes

$$\mathbf{C} = [\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{D65} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{A}]^{-1} \cdot [\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}_{D65} \cdot \mathbf{D} \cdot (\mathbf{F} - \mathbf{S})]$$

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \end{bmatrix}_{3 \times 1}, \mathbf{M} = \begin{bmatrix} \bar{x}_{400} & \dots & \bar{x}_{700} \\ \bar{y}_{400} & \dots & \bar{y}_{700} \\ \bar{z}_{400} & \dots & \bar{z}_{700} \end{bmatrix}_{3 \times 16}, \mathbf{E}_{D65} = \begin{bmatrix} D65_{400} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & D65_{700} \end{bmatrix}_{16 \times 16}$$

Colorimetría CIE – XYZ

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} d_{400} & \dots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \dots & d_{700} \end{bmatrix}_{16 \times 16}$$

ponderación, $\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{1,400} & a_{2,400} & a_{3,400} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{1,700} & a_{2,700} & a_{3,700} \end{bmatrix}_{16 \times 16}$

datos ópticos - colorantes

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} f(\rho_{r,400}) \\ \vdots \\ f(\rho_{r,700}) \end{bmatrix}_{16 \times 1}$$

función K – M estándar, $\mathbf{S} = \begin{bmatrix} f(\rho_{s,400}) \\ \vdots \\ f(\rho_{s,700}) \end{bmatrix}_{16 \times 1}$

función K – M sustrato

Ejemplo: tabla de resultados

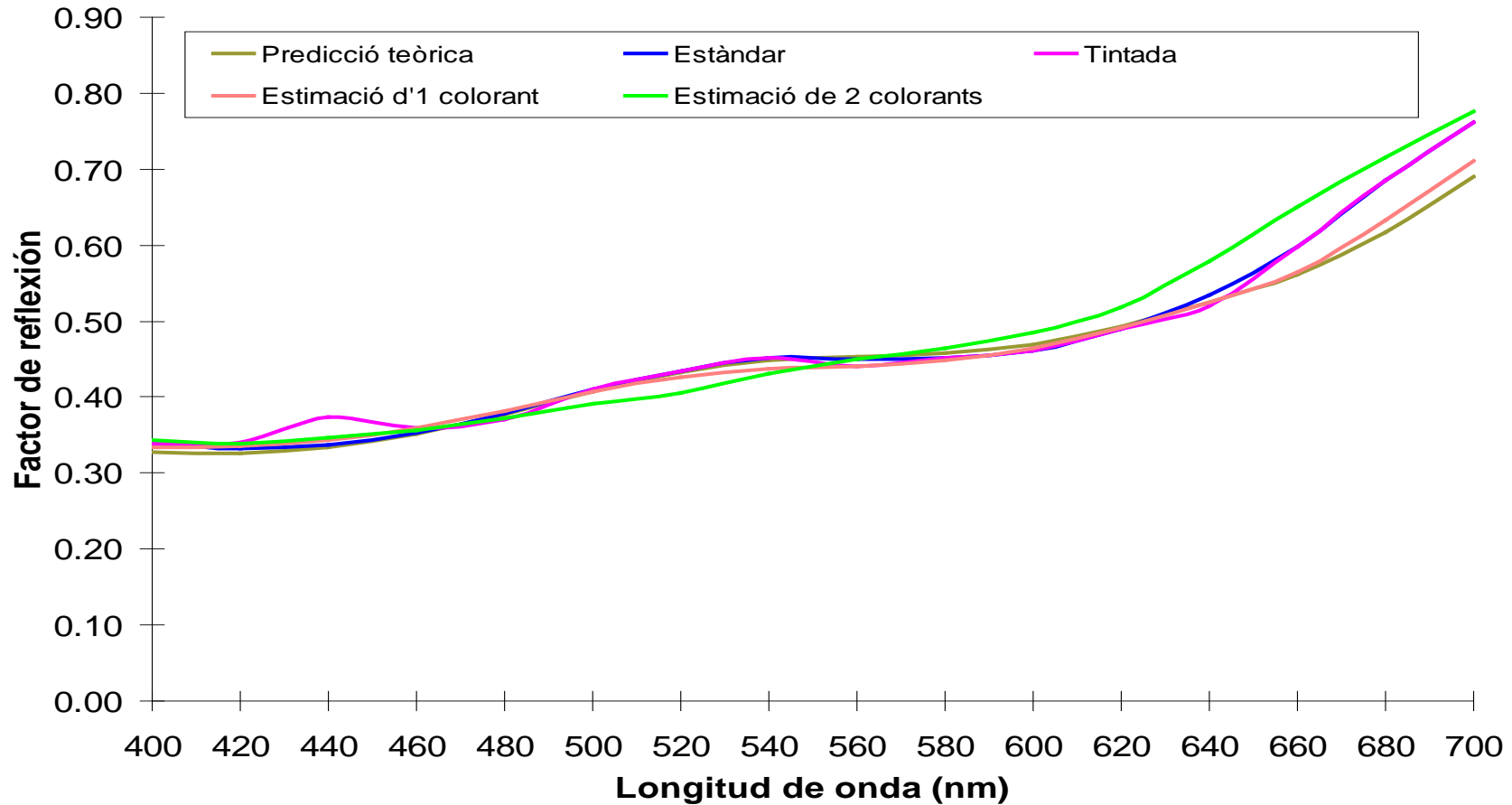
COLORANTES	FÓRMULAS SUGERIDAS POR EL SOFTWARE						
	1	2	3	4	5	6	7
Gris LG		0.4408		0.3427	0.4293		
Beige 2TN	0.4240	0.9249	1.4109	0.8837	1.1818		
Beige T		0.1234				0.5785	0.6950
Blau turquesa 5G	0.0259		0.0615			0.0608	0.0640
Blau FNL							0.0110
Pardo Oliva GN	0.2918			0.1018		0.0696	
Violeta 4BR			0.0596		0.0110		

PARÁMETROS							
Diferencia de Color (ΔE)	0.41	0.49	0.50	0.54	0.59	0.62	0.66
Metamerismo A	0.54	0.37	0.37	0.36	0.37	0.57	0.58
Metamerismo F2	0.70	0.43	0.69	0.47	0.45	0.86	0.85
Metamerismo F7	0.46	0.48	0.56	0.53	0.59	0.72	0.76
Metamerismo F11	0.50	0.46	0.57	0.41	0.42	0.59	0.59
Coste	916.98	1175.01	1338.61	1155.04	1292.88	691.10	676.13

COLORIMETRÍA CIELAB							
L prevista	72.54	72.55	72.56	72.55	72.56	72.52	72.52
a prevista	-0.75	-0.90	-0.77	-0.98	-1.03	-0.14	-0.08
b prevista	11.92	11.95	12.00	11.97	12.00	11.78	11.76
C prevista	11.94	11.98	12.02	12.01	12.04	11.78	11.76
h prevista	93.62	94.31	93.68	94.68	94.88	90.67	90.41

Ejemplo: resultados gráficos

Curvas de reflectancia espectral



Ejemplo: resultados gráficos

