Colla:
tipi e modi
di impiego

Piras Claudio
(Fedrigoni)

Relazione finale
7° Corso di Tecnologia per tecnici cartari
1999/00

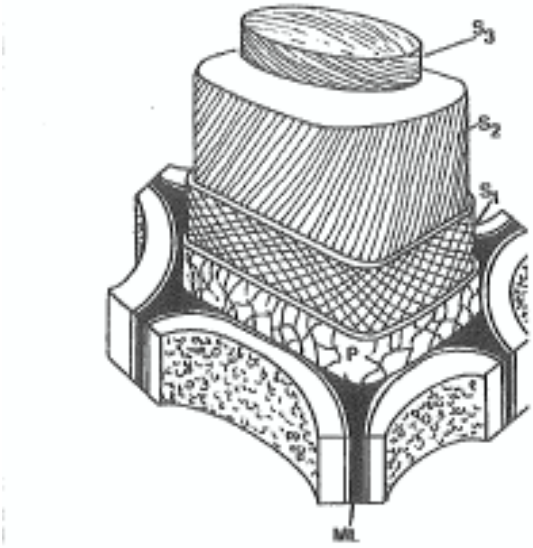
Scuola Interregionale
di tecnologia
per tecnici Cartari

Via Don G. Minzoni, 50
37138 Verona

1- Introduzione
1.1 - Meccanismo della “bagnabilità” della carta
2- Collatura in impasto
3- Collatura in superficie
3.1 - Gli effetti della collatura in superficie
4- Collatura acida
4.1 - La resina (colofonia)
4.2 - Tipi di colle resiniche
4.3 - Preparazione del collante
4.4 - Legame con la fibra
4.5 - La collatura con resina e allume
4.6 - L’influenza della resina nella qualità di collatura
4.7 - Problemi relativi all’ossidazione della resina
4.8 - Applicazione del sapone collante
4.9 - Applicazione della dispersione collante
5- Collatura neutra
5.1 - Collatura con l’ASA
5.1.1 - Composizione chimica
5.1.2 - Proprietà fisiche
5.1.3 - Proprietà chimiche
5.1.4 - ASA in emulsione
5.1.5 - Applicazioni dell’ASA
5.2 - Collatura con l’acido stearico
5.2.1 - Introduzione
5.2.2 - Proprietà dell’acido stearico commerciale
5.2.3 - Preparazione e trasporto dell’acido stearico per collare
5.2.4 - Sviluppi della collatura con l’acido stearico
5.2.5 - Problemi in cartiera con l’acido stearico
5.3 - Collatura con l’AKD
5.3.1 - Proprietà chimiche
5.3.2 - Distribuzione dell’AKD
5.3.3 - Reazione con la cellulosa
5.3.4 - Ritenzione dell’AKD
5.3.5 - Proprietà dell’emulsione
5.3.6 - Seguire il destino dell’AKD in cartiera
5.3.7 - Materiali e metodi degli esperimenti
5.3.8 - Analisi dell’AKD
5.3.9 - Idrolisi
5.3.10 - Risultati
5.3.11 - Discussione
5.3.12 - Ruolo dell’AKD chetone nella carta finita
6- Metodi di misura
6.1 - Prova di Cobb
6.2 - Il Currier Test
6.3 - Test HST
7- Esperienze della Cartiera Fedrigoni

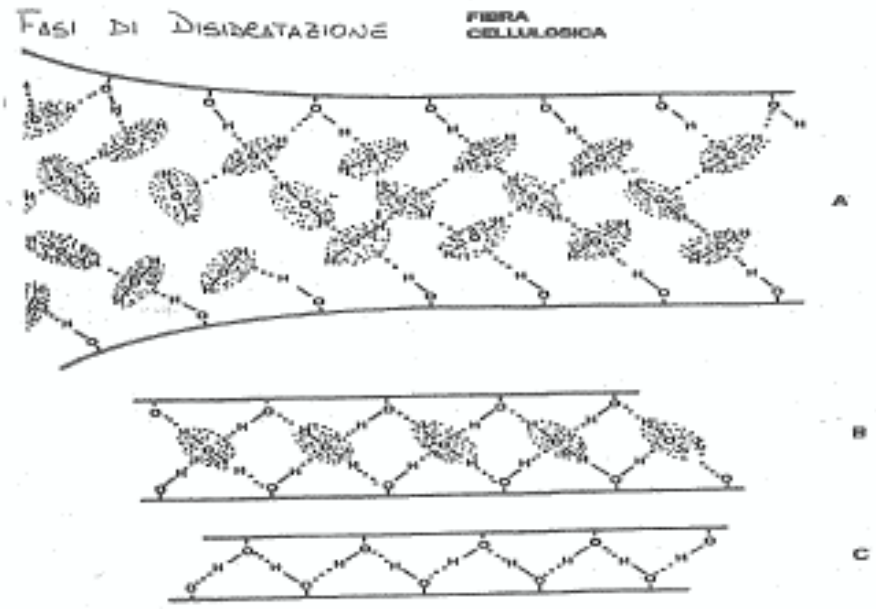
1. INTRODUZIONE

Nella produzione della carta è indispensabile l'utilizzo di fibre cellulosiche idrofile $(C_6H_{10}O_5)_n$, particolarmente adatte per le loro proprietà chimico fisiche di facile dispersione in acqua e legate tra loro tramite ponti idrogeno.



ML: Lamella mediana;
P: Parete primaria;
S1: Strato esterno della parete secondaria;
S2: Strato intermedio della parete secondaria;
S3: Strato interno della parete secondaria;

Idrofilia della fibra, significa "amante dell'acqua", un composto che attrae l'acqua e può facilmente mescolarsi con essa. L'acqua è un composto polare; ciò significa che ogni molecola ha una regione dove è localizzata una carica elettrica positiva e una regione dove invece la carica elettrica è negativa. La conseguenza di questo fatto è che gli altri composti polari, come ad esempio gli alcoli e gli zuccheri, si mescolano facilmente con l'acqua, in quanto poli positivi e negativi si attraggono a vicenda; questa attrazione è accompagnata dalla formazione di legami particolari, detti a idrogeno.



“L’esigenza di collare è nata con la carta”.

Carta prodotta con sole fibre non è idonea agli usi richiesti, come ad esempio la stampa, gli usi sanitari, l’impregnazione e molti altri. Infatti la fibra cellulosica che è particolarmente idrofila, cioè capace di essere ricettiva nei confronti dell’acqua e di tutti quei composti dove l’acqua è presente, richiede la “collatura”, addizione al foglio di carta di particolari sostanze che regolino l’assorbimento dei liquidi.

La struttura di un foglio di carta è un feltrarsi naturale di più fibre le une sulle altre. Questo modo d’unione crea all’interno della struttura degli spazi vuoti, che insieme alla fibra facilitano la ricezione dell’acqua mettendo in crisi la stabilità dimensionale del prodotto. Il foglio di carta è particolarmente sensibile alle variazioni d’umidità dell’ambiente e ancora di più al contatto con sostanze a base acqua, come alcuni inchiostri da stampa o da scrivere. Una carta non collata, in presenza di dette sostanze, si comporta come carta assorbente: l’inchiostro su di essa spande, penetra, attraversa il foglio, e la scrittura che si ottiene è illeggibile.

La regolazione dell’assorbenza della carta è importante anche per le lavorazioni nella cartiera; come ad esempio la patinatura, dove la necessità di regolare l’assorbenza del supporto aiuta la stesura della patina. Un altro caso è la stampa: soprattutto in quei sistemi come la flexografia, rotocalco, dove l’inchiostro utilizzato è a base acquosa o liquido, ma non bisogna tralasciare l’offset che nel suo procedimento utilizza “acqua di bagnatura” per separare il grafismo dal contrografismo nella fase di inchiostrazione.

Agli inizi la carta destinata alla scrittura e alla stampa richiese un trattamento addizionale dopo l’asciugatura, per evitare che assorbisse troppo l’inchiostro. Questo trattamento, detto collatura, veniva eseguito immergendo i fogli di carta in una soluzione di colla animale; in seguito i fogli venivano fatti essiccare.

1.1 MECCANISMO DELLA “BAGNABILITA’” DELLA CARTA

I più importanti usi dalla carta e cartone si scontrano con la necessità di resistere a prodotti liquidi, come semplicemente l’acqua oppure più complessi come succhi di frutta, latte, oli, grassi e solventi organici. Questa capacità della carta di resistere è definita con il nome di “grado di collatura”.

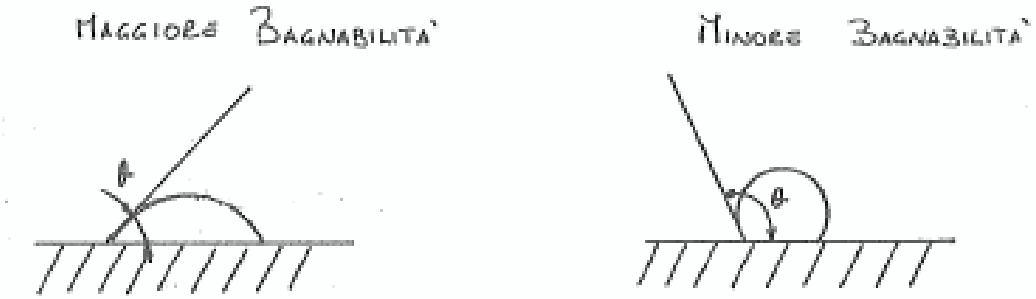
Due sono i metodi generalmente usati per collare:

- La collatura interna che consiste nell'addizione alla fabbricazione di agenti idrofobi, prima che il foglio si sia formato. Addizione di resina e allume, cere, derivati degli acidi grassi.
- La collatura in superficie (generalmente in size-press), consiste nell'applicazione di un film sulla superficie della carta già formata. Attraverso questo film superficiale, nel quale si usano anche gli stessi prodotti della collatura in massa, si cerca di migliorare alcune caratteristiche tipo:
  - Controllo della porosità per la stampa
  - Diminuzione dello spolvero
  - Miglioramento della finitura superficiale
  - Miglioramento della resistenza allo strappo superficiale
  - Aumento di certe caratteristiche come il carico di rottura a tensione, resistenza alle pieghe, ed altri.

Le carte collate in superficie generalmente vengono anche collate in impasto, con lo scopo di regolare la quantità di collante superficiale che penetra all'interno del foglio.

Un liquido comunemente penetra all'interno del foglio dai capillari della carta stessa. Attraverso diversi studi si è potuto definire che il fattore di maggiore importanza per la collatura è il valore dell'angolo di contatto denominato **θ.**

L'angolo di contatto è influenzato dalla rugosità della superficie e dalla sua omogeneità. Si può dire che con l'aumentare dell'angolo di contatto diminuisce la capacità del foglio di essere bagnato, ciò è dato dal fatto che la tensione superficiale della goccia è sufficientemente forte da mantenerla compatta rendendone difficile l'assorbimento nei capillari della carta.



2. COLLATURA IN IMPASTO

Agli inizi dell'impiego del collante in impasto l'immissione dello stesso non presentava particolari difficoltà, né avveniva in punti veramente preferenziali. Quando l'impasto si preparava nei raffinatori olandesi, si introduceva il collante direttamente nella miscela delle materie fibrose, a fine ingrassamento, mantenendo in agitazione la sospensione fibrosa. Anche il sapone in pasta lo si aggiunge a palate o a secchi. Facilmente solubile, si diffonde in tutto l'impasto.

Nella pratica della collatura acida non era importante il punto di introduzione della resina, che non sarebbe reagita con la fibra prima dell'introduzione di un agente acidificante a base di alluminio (Allume, PAC,), che rende possibile la precipitazione della resina sulla fibra.

Nella pratica più moderna la collatura in impasto è affidata a sistemi di dosaggio automatico dell'agente collante (naturale o sintetico), che viene aggiunto in un punto ben definito del ciclo produttivo (generalmente prima della fan pump in pasta densa). Il punto di addizioni è scelto in base alle caratteristiche chimico fisiche del prodotto utilizzato.

Lo scopo di questo tipo di collatura è quello di dare al foglio la capacità di regolare la sua penetrazione ai liquidi, caratteristica importante anche nella produzione della carta, in quelle macchine continue dove è utilizzato un sistema di spalmatura superficiale tipo size-press. Nella size-press la carta attraversa un bagno, di formulazione appropriata al tipo di prodotto in fabbricazione; la normale caratteristica della carta di assorbire il liquido in cui viene immersa è regolata dal grado di collatura precedentemente attribuito all'impasto.

3. COLLATURA IN SUPERFICIE

Gli antichi cartai per rendere la carta idonea alla scrittura la spalmavano di colle a base di farina o di succhi vegetali: essi cioè la collavano in superficie. La scoperta di Illig, della collatura in impasto con sapone di resina, è stata rivoluzionaria e ha permesso, per due secoli circa, di risolvere il problema in termini molto semplici ed economici. Bisogna dire però che la collatura in superficie è una pratica che non fu mai del tutto abbandonata, ma veniva riservata alle carte di pregio o a quelle che necessitano di particolari requisiti superficiali.

Gli inchiostri da stampa richiedono, in generale, minori esigenze di collatura alla carta poiché sono meno fluidi e meno penetranti degli inchiostri da scrivere. Da qualche tempo però la situazione sta mutando. La velocità delle macchine da stampa, in continuo aumento, richiede l'impiego di inchiostri sempre più viscosi e quindi più tiranti; le esigenze estetiche del materiale stampato vogliono che gli inchiostri restino fissati in superficie perché più brillanti e con rese più economiche.

Gli inchiostri a elevato tiro, a loro volta, richiedono che le fibre superficiali siano ben ancorate. È logico quindi che, in relazione all'incremento così vertiginoso dell'impiego delle carte da stampa, anche le prestazioni della carta stessa si debbano adattare alle esigenze.

In effetti, queste esigenze, accompagnate da altri fattori, hanno ridato vita al vecchio sistema di collare in superficie. Bisogna però aggiungere che anche i sistemi di collatura in superficie sono stati aggiornati. Un tempo la collatura era eseguita su macchine molto lente chiamate gelatinatrici e operavano sul rotolo di carta già finita. Il collante più usato era la gelatina, cioè la colla animale. L'impiego degli amidi naturali o modificati, delle carbossimeticellulose, degli alginati, e altri ha permesso progressi tecnici notevoli, unitamente a una buona economia.

La principale differenza tra la collatura in impasto e quella in superficie è data dal fatto che la seconda impartisce un legame meccanico molto serrato alle fibre che si trovano in superficie saldandole al resto dell'impasto fibroso sottostante. Si forma quasi una specie di pellicola morbida, resistente alle abrasioni (cancellature), al tiro degli inchiostri, alla penetrazione degli oli (veicoli degli inchiostri da stampa) e a successivi trattamenti superficiali.

Quando oggi si parla di collatura superficiale si intende quella impartita con due sistemi ben definiti e cioè con la pressa collante (sizing press) o con la cassetta

di distribuzione (water box). Dei due sistemi, almeno in Europa, il primo è di gran lunga il più diffuso. La pressa collante è formata da due cilindri. I cilindri possono essere affiancati. La pressa allora si chiama orizzontale. Se sono sovrapposti, la pressa si chiama verticale. I cilindri sono comandati, e possono essere entrambi rivestisti con gomma dura, oppure quello superiore in stonite e quello inferiore con gomma più tenera. La pressione fra i due cilindri può essere regolata e quindi modificata l'area di contatto. La pressa collante normalmente è inserita a circa tre quarti della batteria essiccatrice. La pressione deve essere perfetta in tutti i punti della zona di contatto con il foglio. Differenze di pressione danno luogo a depositi di quantità variabili di collante in corrispondenza delle varie zone della pressa, provocando variazioni nel grado di collatura. Quindi molta importanza ha il grado di curvatura (bombé) della pressa. La carta entra nella pressa collante già perfettamente asciutta. Prima di entrare, un alimentatore a spruzzi distribuisce su entrambe le facce della carta la soluzione collante. Il passaggio nella pressa asporta l'eccedenza. Dopo la pressa collante la carta deve venire nuovamente asciugata. A ciò provvede l'ultima parte della seccheria che normalmente è composta almeno da sei o otto essiccatori.

La collatura alla liscia di macchina (calander sizing) è un metodo molto usato in America, specialmente per il trattamento superficiale dei cartoni o delle carte molto pesanti per scatole. L'applicazione della soluzione collante sulla superficie del foglio si realizza mediante un semplice dispositivo chiamato in inglese water box. Esso consiste in una specie di cassetta con la sezione a L. Essa è appoggiata sulla fiancata di un cilindro in ghisa facente parte della liscia di macchina. Il liquido contenuto nella cassetta lambisce il cilindro sulla superficie del quale passa il cartone. Il liquido non fuoriesce lateralmente perché apposite guarnizioni di feltro sono sistemate tra il bordo della cassetta e il cilindro. Il livello della soluzione è mantenuto costante. L'altezza del battente, la viscosità della soluzione, la velocità di passaggio della carta sono fattori che influiscono sulla quantità di liquido raccolto dalla superficie del cartone.

Il cartone pesante, caldo e molto secco assorbe nel suo interno l'acqua di diluizione del collante senza rendere necessario un ulteriore asciugamento. Normalmente il trattamento è compiuto su una faccia sola. Però i dispositivi possono anche essere due, uno per faccia.

I collanti più usati per i trattamenti in superficie sono la colla animale o gelatina e l'amido. L'amido si è affermato in questi ultimi tempi perché più economico (costa circa la metà della gelatina), per la maggior facilità di impiego, e perché non scurisce la carte (la gelatina ha sempre un colore bruno o ambrato). Si possono usare amidi provenienti da diversi vegetali, quali patate, frumento, mais, tulipano, riso, ecc. L'amido è una polvere fine bianca; deve essere cotto, cioè va trasformato in salda. La cottura in acqua fa rigonfiare i granuli che diventano trasparenti come gelatina. Il trattamento si effettua alla temperatura di circa 80-85°C in una caldaia a doppio fondo di rame o acciaio inossidabile e ha una durata di 15/20 minuti. L'amido naturale presenta soluzioni estremamente viscose. Questa caratteristica impedisce di ottenere salda con un forte contenuto di amido. Le amiderie allora provvedono a far subire al prodotto naturale particolari trattamenti di ossidazione, clorurazione o arrostimento. Tali trattamenti provocano la rottura della complessa molecola dell'amido e un conseguente considerevole abbassamento della viscosità delle sue soluzioni acquose. È ben vero che le demolizioni della molecola provocano anche una diminuzione di potere legante o adesivo, ma la quantità di amido modificato che si può sciogliere in una data quantità di acqua è di gran lunga più elevata, a parità di viscosità, quindi ne consegue la possibilità di stendere sulla superficie della carta tutta la quantità di collante richiesta dalle esigenze.

La trasformazione dell'amido nativo in amido fluidificato può essere anche fatta per via enzimatica e tale operazione è sovente effettuata in cartiera. Questi possono presentarsi sotto forma di liquidi, di compresse o in polvere. Gli enzimi sono dei catalizzatori organici che promuovono determinate reazioni in opportune condizioni operative. Mantenendo in agitazione la massa si aumenta gradualmente la temperatura. Si interrompe l'attività dell'enzima innalzando rapidamente la temperatura a 100°C, si effettua cioè la sterilizzazione di esso. L'enzima può anche essere inattivato con sali di rame o formaldeide. La non perfetta sterilizzazione degli enzimi fa proseguire la reazione, la viscosità continua a diminuire perché prosegue la demolizione della molecola d'amido, mentre vanno perdendosi le proprietà leganti, filmogene e adesive del collante. La scelta dell'amido, dell'enzima e delle condizioni operative permettono di ottenere il prodotto desiderato e che meglio si presta al tipo di collatura in superficie richiesto.

Il mercato inoltre offre una vastissima gamma di amidi trattati che si differenziano per viscosità, per la forza legante, ecc. In generale si può dire che due

sono le direzioni verso le quali si tende: viscosità relativamente elevata e viscosità relativamente bassa. Nel primo caso l'amido non penetra in profondità nella carta e lega molto saldamente le fibre superficiali, formando un film piuttosto compatto e rigido. Gli amidi del secondo tipo sono molto fluidi, penetrano nel supporto collandolo in profondità, mentre invece è minore il legame superficiale impartito.

3.1 GLI EFFETTI DELLA COLLATURA IN SUPERFICIE

La collatura in superficie, sia essa effettuata con amidi, carbossimetilcellulosa o altri, non presenta un'elevata resistenza all'acqua e ciò a causa del piccolo angolo di contatto che questi materiali formano con l'acqua stessa. Del resto la resistenza all'acqua non è lo scopo principale del trattamento. Si chiede invece alla carta da scrivere di non lasciar penetrare o spandere l'inchiostro; per la carta da stampa la resistenza all'olio per evitare la penetrazione e soprattutto l'effetto di legare le fibre superficiali in modo che non si rilascino dorante la stampa sotto il tiro degli inchiostri (spolvero). Tra gli effetti positivi il principale forse è la possibilità di imprimere una minore raffinazione alla fibra. In questo modo da origine a una carta con modeste variazioni dimensionali al variare del grado igrometrico dell'ambiente. La minor raffinazione permette di ottenere una carta più soffice, più voluminosità e quindi più opaca.

4. COLLATURA ACIDA

4.1 LA RESINA (COLOFONIA)

Il nome colofonia significa resina di Colofone, antica città ionica dell'Asia minore, sulla strada tra Smirne ed Efeso.

La colofonia è il residuo solido della distillazione delle resine di varie conifere (pini, larici, abeti) eseguita per ricavare l'essenza di trementina. Si presenta in masse trasparenti, ambrate, giallognole, o scure (più è chiara più è pregiata) vetrose e fragili. È composta di vari acidi resinici (abietico, primarico, e loro anidridi). Fonde a circa 80°C ed è solubile in molti solventi. Vi sono tre tipi di colofonia classificabili a seconda del modo di estrazione:

- RESINA DI GEMMA. È ricavata per distillazione delle gomme che le conifere secernono a seguito di incisioni eseguite dall'uomo sulla pianta viva. È il tipo migliore, più caro.

- RESINA DA LEGNO. Si ricava mediante estrazione dai grandi ceppi e radici dei pini abbattuti. Questa resina viene oggi raffinata in modo tale che per molti impieghi può stare alla pari per colore e qualità con la resina da gemma. Nelle fabbricazioni di collanti per carta non è così efficace come la resina di gemma. La differenza di efficacia può essere ovviata con opportuni accorgimenti (collanti fortificati).
- RESINA DA TALL-OIL. È una miscela di acidi resinici estratti dei liscivi esausti derivanti dalle cotture di conifere col procedimento al solfato. Poiché gli acidi resinici da tall-oil contengono ancora una discreta quantità di acidi grassi insaturi, la loro trasformazione in collanti per cartiera richiede particolari accorgimenti e, normalmente vengono fortificati. In ogni caso vengono considerati all'ultimo posto come valore commerciale.

4.2 TIPI DI COLLE RESINICHE

Come abbiamo già descritto in precedenza, sono tre i tipi di resine usate per la fabbricazione del collante (da gemma, da legno, tall-oil). Anche se questi tipi di resine differiscono in composizione chimica e proprietà fisiche, possono essere utilizzati per la produzione del collante. La scelta corretta del tipo di modificazione chimica è dettata dal tipo di resina impiegata e dalle specifiche del collante che si vuole ottenere.

- La **pasta collante** è la più comune ed è usata sotto forma di colla resinica. È molto stabile, non crea problemi nel trasporto, ed è di facile maneggevolezza all'interno della cartiera. Siccome questo è il più vecchio tipo di colla, molte cartiere lo conoscono e sono attrezzate per utilizzarlo. La pasta collante è prodotta con un contenuto solido da 70% a 80%, ciò richiede almeno la presenza di un 10-20% di acidi resinici liberi in forma non neutralizzata in modo da ottimizzare le caratteristiche di stabilità e viscosità della colla. Un alto contenuto di solidi dà origine ad un collante molto viscoso anche a temperatura ambiente. Quindi occorre eseguire la dispersione in acqua con temperatura tra 70° e 80° C perché il prodotto assuma viscosità pompabile. Questo tipo di colla richiede due fasi di diluizione: si inizia in acqua calda con un 10% di solidi, proseguendo con l'aumento dei solidi da 3% a 5%.

- I **collanti** a bassa viscosità sono simili alle paste collanti nella loro composizione. La differenza sta nel tipo di base usata nella preparazione, come l'idrossido di potassio. Anche la viscosità è calante nel tentativo di rendere il sistema più fluido a temperatura ambiente limitando il solido ad un 50% - 60%. Queste colle sono appropriate per un basso volume consumato e non richiedono particolari attrezzature per l'emulsificazione e l'aggiunta all'impasto.
- La colla secca è costituita da resina totalmente neutralizzata che si trova in polvere facilmente solubile e può essere aggiunta in un qualsiasi punto del ciclo.
- La dispersione collante contiene una quantità del 100% di resina libera in uno stato colloidale stabilizzato e viene fornito alle cartiere con un 40% di solido.

4.3 PREPARAZIONE DEL COLLANTE

Un tempo tutte le cartiere o quasi producevano il collante con propri impianti. Questi erano molto semplici e le operazioni di preparazione, elementari. Si trattava di sciogliere (disperdere) la resina in soluzione diluita di alcali (sistema "delthirna") o cuocere in una caldaia a doppio fondo la resina con soda fino a completa saponificazione (sistema "erfurt").

I collanti neutri tipo delthirna. Si preparano con un impianto costituito da una serie di tubi in ghisa a larga sezione, riempiti di colofonia in pezzi. In essi circola una soluzione diluita fredda di soda caustica, che scioglie la quantità di resina equivalente al suo grado di alcalinità. Si pensa che la resina sia suddivisa in particelle di dimensione molecolare più o meno grossolana, e che in questo fatto risieda la ragione della buona resa di collatura.

Mentre i collanti tipo erfurt si basano sui cosiddetti saponi di colofonia, prodotti di una parziale salificazione degli acidi resinici. La resina viene fusa in un recipiente in rame a doppio fondo in cui circola vapore. La saponificazione può essere effettuata sia con carbonato sodico sia con soda caustica, e la cottura prosegue per diverse ore. Con carbonato sodico si ha una continua formazione di bollicine dovute allo sviluppo di anidride carbonica. Per ottenere una completa saponificazione occorre una quantità di circa 17,5 parti di carbonato di sodio su 100 parti di acido abietico puro. Normalmente si aggiunge una quantità di alcali necessaria a saponificare solo il 70% della resina libera e si ottiene una pasta molle, gelatinosa, trasparente, di colore ambrato che può essere usata tal quale, senza ulteriore diluizione con acqua. Tale pasta prende il nome di sapone di resina e

contiene circa il 50% di prodotto secco. Questo sapone può, volendo, essere diluito in acqua prima dell'impiego. La soluzione ottenuta (che contiene resina in ragione del 2-4%) ha un colore bianco latteo e prende il nome di latte di resina.

Altri tipi di collanti (Bewoid e Prosize) sono costituiti da un'emulsione acquosa di finissime particelle di resina libera. Il procedimento si può scindere in due fasi. La prima consiste nella dispersione meccanica (con fortissima agitazione) di resina fusa in una caldaia a doppio fondo a cui si aggiungono piccole quantità di idrato sodico (1,5-1,6% sulla resina). Una certa quantità (circa il 10%) di resina viene saponificata ed è questa parte saponificata che serve a portare in emulsione colloidale la restante resina fusa. Si aggiunge anche il 2% di caseina sciolta in idrato sodico. La caseina serve da colloide protettore affinché l'emulsione non si rompa. Nella prima fase si forma un'emulsione tipo acqua in olio, viceversa nella seconda fase, con l'aggiunta della caseina, l'emulsione si trasforma nel tipo olio in acqua. La grandezza delle particelle delle dispersioni di resina si aggira intorno a 0,5-1 micron. Si presume che la finezza dell'emulsione sia di grandissima importanza ai fini di ottenere un buon collante e buoni effetti di collatura sulla carta. I collanti colloidali non esplicano alcuna azione collante se le particelle di resina libera disperse nel nastro di carta non raggiungono durante l'essiccamento nella batteria la temperatura di rammollimento della resina. In altre parole, una carta asciugata a una temperatura blanda non risulterà affatto collata. La finezza delle particelle colloidali dell'emulsione può essere ancora aumentata con l'impiego di mulini a elevatissima velocità.

Le emulsioni colloidali di resina possono essere anche ottenute mediante miscelatori istantanei del tipo adatto a trasformare in emulsione il resinato, oppure del tipo che prima crea il resinato e immediatamente dopo l'emulsione.

Nel primo caso il resinato sodico ad alta concentrazione (preparato a parte) e l'acqua calda vengono immessi nell'apparecchio mediante l'ausilio di una corrente di vapore a pressione. La miscela viene forzata attraverso un ugello particolarmente studiato, che produce un'energia ad azione mescolatrice con risultato di ottenere una dispersione molto fine e stabile. Nel secondo caso, l'apparecchio ricorda una pistola a spruzzo. In un recipiente vi è un rotore che tiene in fortissima agitazione la resina fusa. Nei pressi del vortice avviene l'immissione continua dosata di soda caustica, che emulsiona istantaneamente la resina. L'emulsione viene succhiata dalla pistola

in virtù di una forte pressione di acqua fredda nel tubo che porta all'ugello. Sembra che l'azione dell'acqua fredda sull'emulsione ottenuta agisca da stabilizzante.

4.4 LEGAME CON LA FIBRA

Dopo aver introdotto nell'impasto il collante, è indispensabile fissarlo sulle fibre, affinché la carta risulti collata. Un foglio fatto con un impasto contenente collante non precipitato, non è collato. L'acqua di diluizione scioglie e asporta il collante. È necessaria quindi un'acidificazione, la quale fa precipitare sulle fibre la resina, che si fissa ad esse e si insolubilizza. Fra i vari ingredienti che possono essere usati il migliore è il solfato d'alluminio, chiamato normalmente allume. Il solfato d'alluminio usato in cartiera risponde alla formula $Al_2(SO_4)_3$. Si prepara facendo reagire la bauxite con acido solforico. Si presenta sotto forma di lastre frantumate o di granulato di colore quasi bianco, solubile in acqua. Molto importante è il suo titolo in alluminio. Un buon allume ha un contenuto di alluminio dal 17 al 18%. I cartari usano giudicare a prima vista l'allume in pezzi dal suo aspetto, che è traslucido quando il tenore in alluminio è altro, mentre ha un aspetto opaco il tenore in alluminio è basso. Se la soluzione all'1% di allume in acqua avrà un pH da 3,4 a 3,8, esso sarà giudicato idoneo, mentre se il valore del pH scende 1,8-2, l'allume è troppo acido. Lo scopo di impiegare il solfato di alluminio nella reazione collante è quello di ottenere degli ioni (Al^{+++}). L'allume dissolto in acqua si dissocia formando idrossido di alluminio e acido solforico, secondo la seguente reazione:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2\,Al^{+++} + 6OH^- + 6H^+ + 3SO_4^-$$

Se si immettono troppi ioni solfato, come può succedere quando si aggiunge acqua bianca riciclata, la reazione svolge a sinistra, cioè si riformano molecole di solfato non dissociato e quindi la concentrazione degli ioni alluminio viene ridotta. La bassa concentrazione di ioni alluminio danneggia il processo di collatura. Normalmente il solfato di alluminio è introdotto nell'impianto in forma di soluzione e la qualità da introdurre è grossomodo in funzione della quantità di collante precedentemente immesso nell'impasto. Variazioni nella quantità possono essere dettate dal tipo di collante, dalla sua alcalinità totale, dalla natura delle fibre, dall'acqua di fabbricazione, dal valore del pH che ci vuole ottenere dell'impasto finito. Si può affermare che generalmente la quantità d'allume (al secco) da

immettere nell'impasto deve essere da una volta e mezza a due volte la quantità di collante usato (al secco).

L'allume con la sua acidità ha la funzione di reagire con il resinato, e di liberare la resina la quale si fissa sulle fibre. Il meccanismo secondo il quale avviene la reazione è argomento di innumerevoli studi, teorie e discussioni, e ancora oggi il fenomeno della collatura che può sembrare a prima vista chiaro, in ultima analisi non è completamente spiegato e conosciuto. Ne fanno fede le molte anomalie che giornalmente si verificano nella collatura della carta, e per le quali anche tecnici esperti non hanno tutte le risposte. Anomalie a parte, merita mettere in evidenza la possibilità pratica di riprodurre in laboratorio l'esatta collabilità di un impasto quale si ottiene sulla macchina continua. La non perfetta riproducibilità dei risultati si riflette sull'impossibilità pratica di valutare l'efficacia di quel collante, a volte neppure per confronto. Tra le varie interpretazioni del fenomeno della collatura, forse la più attendibile è la seguente.

Dopo che si è introdotto il sapone di resina nell'impasto, la colofonia si trova dispersa sottoforma di micelle colloidali. L'aggiunta del solfato di alluminio neutralizza il sapone di resina, con formazione di resina libera, resinato di alluminio e idrossido di alluminio. La resina, e il resinato di alluminio formano dei globuli con dimensione di alcuni micron, aventi carica negativa. Invece l'idrossido di alluminio (che ha una forte carica positiva) è adsorbito dalla superficie delle fibre di cellulosa e dà loro una carica positiva. Come ultima fase del processo, le particelle di resina cariche negativamente sono adsorbite anche loro alla superficie delle fibre cellulosiche, aventi carica positiva per effetto dell'idrossido d'alluminio, e rimangono ad esse aderenti durante le varie fasi della formazione del foglio. Quando questo è asciugato, operazione che è condotta a temperatura intorno a 120° C, queste particelle fondono formando delle placche che ricoprono parzialmente la parete delle fibre. Sono appunto queste placche che conferiscono caratteristiche idrofobe alla carta, cioè ai capillari esistenti tra fibra e fibra, e ostacolano la penetrazione dei liquidi acquosi, come l'inchiostro, nell'interno del foglio di carta, per un tempo sufficiente a permettere l'asciugamento dei segni tracciati con la penna, prima che inchiostro attraversi il foglio.

Reazione: l'emulsione di resina collante consiste in piccole particelle aventi una carica negativa. Quando si aggiunge l'allume al sistema, la resina e l'allume reagiscono formando un precipitato di "colla-allume" avente carica positiva.

La positività della carica del precipitato colla-allume è attratta dall'impasto fibroso che possiede carica negativa. L'ultimo passo nella reazione di collatura è il passaggio del foglio appena formato nella seccheria, dove avviene la fusione del precipitato che fluisce sulla superficie delle fibre ricoprendole. Nell'addizione, il precipitato si riordina in modo tale da avere il gruppo altamente repellente all'acqua all'esterno: questo gruppo è la resina.

Quando all'acqua di fabbricazione è aggiunto il solfato di alluminio, questo si dissocia in ioni solfato e ioni alluminio. Gli ioni alluminio reagiscono con l'alcalinità presente nell'acqua, o con l'acqua stessa, producendo i vari idrati di alluminio più ioni idrogeno. Questi ioni idrogeno sono causa del pH del sistema favorendo la fase di precipitazione della resina quando l'allume viene aggiunto. In fine il sistema risulta in equilibrio e consiste in una mistura di Al^{+++}, $AlOH^{++}$, $Al(OH)_2+$, $Al(OH)_3$, e ioni H^+.

La forma ionica dell'alluminio reagito con il gruppo resinato sono unite in una resina collante data dalla miscela di alluminio resinato. La colla attuale precipitata si crede che sia una mistura di alluminio monoresinato ed alluminio diresinato più degli acidi della resina libera a carica neutra.

Reazione Alternativa: i più recenti studi sul meccanismo di reazione dell'emulsione di resina hanno mostrato che la resina non reagisce prontamente con l'allume a dà un resinato di alluminio. L'allume si comporta come un "ponte" tra la fibra negativa e le micelle di resina anch'esse negative. Le particelle di colla sono libere di migrare attraverso il foglio di carta durante il processo d'asciugamento. Comunque, la temperatura della carta cresce durante il passaggio in seccheria, dove il calore dà origine ad un processo di fusione e distribuzione della resina coprendo la superficie delle fibre. La resina è ancorata alla fibra attraverso un "ponte" d'alluminio esterificato formando la resistenza ai liquidi.

4.5 LA COLLATURA CON RESINA E ALLUME

I collanti alla resina di impiego più comune sono: saponi di resina, contenenti quantità variabili di resina libera; dispersioni di resina libera, tipo sapone Bewoid.

Se si disperde in acqua un sapone di resina, alla forte diluizione esistente in un impasto cartario, si forma un sistema contenente ioni di resinato sodico, parzialmente idrolizzati con formazione di idrossido di sodio, e particelle sospese (diametro circa 0,1μm), costituite da resina libera più sostanze neutre e stabilizzate da uno strato monomolecolare di ioni resinato.

Per ottenere la collatura è necessario precipitare la resina sulle fibre. Anche se la coagulazione della resina può essere prodotta da molti reattivi, si può ottenere una buona collatura solo se si usa un sale di alluminio, che di solito è il solfato. La reazione avviene immediatamente ed è piuttosto complessa, data la varietà delle specie chimiche di alluminio esistenti nel campo di pH usuale (4,5-5,5); il risultato finale è una miscela di monoresinato e diresinato di alluminio, insieme ad alquanta resina libera. Le molecole che così si formano sono insolubili in acqua e tendono ad aggregarsi in particelle cariche positivamente, le quali presentano una forte affinità per le fibre, a carica negativa, e sono adsorbite alla loro superficie. Tale affinità può essere attribuita sia all'attrazione elettrostatica fra cariche di segno contrario, sia alla presenza del gruppo idrofobo del resinato, che tende ad allontanarle dalla fase acquosa. L'attrazione elettrostatica è essenziale per far aderire le particelle di collante alle fibre, ma l'adesione nel tempo deve essere assicurata da qualche forma di interazione chimica fra alluminio da una parte, ossidrili e carbossili della cellulosa dall'altra. Si noti che una parte dei complessi che si formano per idrolisi dell'allume è adsorbita dalle fibre, ma non in quantità sufficiente per renderle positive.

Il resinato di alluminio si deposita sulle fibre come particelle distribuite irregolarmente sulla loro superficie. Perché la collatura sia efficace, è necessario che la parte idrofoba della molecola si orienti verso l'esterno. Ciò avviene durante il passaggio in seccheria; alla temperatura di 110-120°C ivi raggiunta, il resinato diventa fluido e si allarga in strato sottile, mentre i gruppi polari sono attratti dalle molecole della cellulosa e la parte idrofoba della molecola si porta nell'interfaccia con l'aria, creando una superficie esposta idrorepellente.

Oltre che sull'adsorbimento dell'allume, la frazione fine influisce anche su quello del resinato. Per esempio, da un impasto a base di paste chimiche bianchite e collato con 0,5% di resina, si è separata la frazione fine (circa 18%). Mentre le fibre lunghe contenevano solo lo 0,1% di resina, nelle parti fini se ne trovava il 2,2%, pari all'80% della resina usata.

Il precipitato di resina è adsorbito fortemente anche dalle materie di carica. Il resinato adsorbito sulle parti fini (fibre e cariche) è in quantità sufficiente ad impartire loro una carica positiva, che ne permette la coagulazione sulle fibre lunghe, rimaste negative.

Molti sono i fattori che possono turbare il buon andamento del trattamento di collatura, anche se a volte sono contraddittori, e sono la causa degli inconvenienti di collatura che talvolta affliggono il cartaio. Accenneremo a taluni di questi fattori.

Per un buon esito della collatura occorre che il precipitato di resina sia ben fissato sulla cellulosa. Perché ciò avvenga, è prima di tutto necessario che sia presente nel sistema una certa quantità di allume, variabile con le condizioni del sistema stesso. Questo allume è indispensabile perché il resinato formi sulle fibre una pellicola stabile di bassa energia; se l'allume è meno di quello necessario, la collatura non riesce.

Dopo l'aggiunta dell'allume, l'impasto deve essere acido, con un pH compreso tra 4,5 e 5,5. Le presunte difficoltà nel collare a pH più alto sono spiegate in vario modo. Il punto isoelettrico delle particelle di resinato è attorno a pH 6,0; se l'impasto rimane a un tale pH per un certo tempo, le particelle, prive di carica, non si respingono più, fra esse agiscono le forze di Van Der Waals e la tendenza a formare aggregati di grandi dimensioni aumenta fortemente, con una minor resa della collatura. A pH fra 6 e 7 le particelle di resinato adsorbono acidi resinici ionizzati ed assumono carica negativa. Se si precipita la resina a pH 7, si ottiene una collatura labile; si suppone che, in assenza di acidità, il resinato di alluminio si idrolizzi.

I sali di calcio e magnesio che costituiscono la durezza dell'acqua entrano in competizione con l'alluminio e tendono a formare i rispettivi resinati, che hanno scarso potere collante. Possono essere presenti nell'acqua, o aggiunte all'impasto, talune specie chimiche che si coordinano fortemente con l'alluminio e quindi entrano in competizione con il ione resinato. Il comportamento di queste

sostanze è ambiguo; in certe condizioni favoriscono la ritenzione della resina e quindi la collatura, in altre la peggiorano notevolmente. Lo stesso si può dire dei solfati, che nella giusta dose sono utili, se presenti in eccesso danneggiamo la collatura.

Con le dispersioni di resina tipo Bewoid si ha un quadro diverso. Queste dispersioni sono costituite da particelle sospese, il cui diametro va da 0,1 μ m ad alcuni micrometri. Esse contengono 90% e più di resina libera e una piccola quantità di resinato di sodio, oltre ad un colloide protettore (per es. caseina), che stabilizza la dispersione. Anche gli ioni resinato, che si distribuiscono in strato monomolecolare alla superficie delle particelle, hanno azione protettiva. Queste particelle sono molto stabili, anche in presenza di acque dure, di anioni estranei e di variazioni di pH; tuttavia pure in questo caso l'allume provoca l'adsorbimento delle particelle sui solidi dell'impasto, nonostante la resina libera non sia in grado di reagire con l'allume. Ciò può essere attribuito (3) alla formazione di piccole quantità di resinato di alluminio, con carica positiva, a partire dal resinato di sodio alla superficie delle particelle, oppure (4) alla formazione di ponti con l'allumina adsorbita dalle fibre o con un ritentivo cationico. In ogni caso le particelle non si aggregano e si distribuiscono, singolarmente e in modo uniforme, sui solidi dell'impasto. Durante l'essiccamento la resina libera, che fonde a 75-90° C, passa allo stato liquido, si allarga in strato sottile e reagisce con l'alluminio adsorbito dalle fibre per formare il resinato di alluminio, in condizioni che favoriscono l'orientamento delle sue molecole con il gruppo idrofobo all'esterno.

Le differenze fra saponi di resina e dispersioni sono pertanto le seguenti: nel sapone il resinato di alluminio si forma in seno all'impasto, immediatamente dopo l'aggiunta dell'allume, e tende ad aggregarsi in particelle di dimensioni molto variabili, che poi si fissano sulle fibre, mentre nelle dispersioni le particelle di resina libera sono preformate e si fissano sulle fibre come tali; solo durante l'essiccamento la resina libera reagisce con l'alluminio adsorbito dalle fibre e forma il resinato. Si afferma che per questo motivo, e per la maggior stabilità della dispersione, sia possibile ottenere una buona collatura anche a pH maggiore di 5 (pH>5).

4.6 L'INFLUENZA DELLA RESINA NELLA QUALITÀ DI COLLATURA

In una realtà industriale "il prodotto resina" consiste in una complessa mistura d'acidi organici. Le proprietà chimiche e fisiche delle varie resine dipendono dalla quantità e dal rapporto di questi acidi. Alcune proprietà, come ad esempio la cristallizzazione, sono trasferite alla collatura. Per un buon stoccaggio e migliori caratteristiche, molte resine sono soggette a qualche trattamento chimico che altera il rapporto e la natura di questi acidi resinici. La resina collante è un complesso colloide le cui proprietà critiche dipendono da minori cambi nella composizione degli acidi resinici, dalla quantità di materiale neutro o additivi speciali, dimensione dei solidi e aggiunta di elettroliti. La qualità della colla nell'applicazione al foglio probabilmente è affetta da numerose variabili diverse per ciascuna cartiera. Perciò, è impossibile fare affermazioni categoriche riguardo all'efficienza di ogni tipo di resina. L'esperienza ha dimostrato che maggiore è la quantità di resina maggiore è l'efficienza di collatura, mentre contenuti d'ossigeno e coloranti abbassano la resa. L'introduzione di gruppi carbossilici nella resina tramite fortificazione usando acido malleico o fumarico migliora l'efficienza di collatura.

Nella conversione della resina in ogni forma di colla, la fabbricazione è affrontata con cristallizzazione della resina e cristallizzazione della colla con seri problemi. Questi problemi sono evidenti quando la resina contiene in alte percentuali ogni isomero degli acidi resinici. La cristallizzazione è superata da adatte modifiche chimiche ed appropriati rapporti degli acidi della resina e bilanciata in tale modo che la propagazione della crescita del cristallo è interdetta. Altri fattori che favoriscono la formazione di cristalli nella colla sono l'alto contenuto di acidi liberi, alti solidi, contaminazione con sedimentazione di cristalli insolubili, e mantenendo la colla a temperature critiche, che per l'alto solido della pasta collante si aggira intorno ai 60° C.

È importante l'ottimizzazione di viscosità, secco, e contenuto di acidi liberi per l'economizzazione e la maneggevolezza, ma la cristallizzazione, se pur minima, sembra essere un problema insormontabile.

4.7 PROBLEMI RELATIVI ALL'OSSIDAZIONE DELLA RESINA

L'insaturazione dei tre anelli idrocarburici dell'acido abietico è soggetta a subire la maggior parte delle reazioni tipiche degli idrocarburi insaturi. L'addizione di ossigeno al sistema dà come risultato la formazione di perossidi che nella loro decomposizione formano acido, alcool e gruppi aldeidi. Se la carta collata è esposta a luce ultravioletta viene accelerata la suddetta reazione, la collatura può essere completamente persa. Un accumulo di perossidi nella colla secca può dar luogo ad una combustione spontanea dovuta alla mancanza di ossigeno nello stoccaggio della carta finita nei magazzini. I produttori hanno sperimentato negli anni processi per stabilizzare la resina contro l'ossidazione. Usualmente si risolve il problema agendo sui rapporti di resina o aggiungendo antiossidanti.

L'ossidazione della resina o della colla di resina è sicuramente un fattore causante la schiuma che può essere preso in considerazione. Una colla composta da una bassa qualità di resina è facilmente ossidabile limitando l'azione collante.

4.8 APPLICAZIONE DEL SAPONE COLLANTE

Mantenere delle costanti proprietà chimiche durante l'emulsione della colla, è importante tanto quanto mantenere costanti le condizioni nel dosaggio in macchina. Un sapone collante deve essere emulsionato in acqua con la presenza di sufficienti alcali per mantenere la colla in forma di sapone. Questa forma di colla ha una buona resistenza contro la prematura agglomerazione dovuta a ioni metallo polivalenti.

Nell'utilizzo più comune di questo sistema di collatura, si ha l'aggiunta dell'allume al sapone collante, e successivamente il dosaggio nell'impasto. Una buona pratica è aggiustare il pH nello stock (6.5 - 7.0) prima dell'introduzione della resina collante. Se il pH è tra 5.5 e 6.3, la colla può subire una prematura agglomerazione dovuta alla reazioni con ioni metallo polivalenti, come Ca^{++} o allume. La colla agglomerata, o la colla convertita a calcio resinato, che si trova in un ambiente con una accentuata durezza dell'acqua, ha un effetto degradante per la collatura finale sul prodotto.

In queste circostanze la pratica più comune è l'aggiunta dell'allume per primo e poi la colla mantenendo il sistema in buona agitazione. Il pH dell'impasto deve essere controllato prima del dosaggio del collante. Se il pH è tenuto a valori alti (intorno a 9), la colla precipitata contiene un'esigua quantità di resina, quindi occorre un alto dosaggio per ottenere un effetto collante moderato. In generale la

quantità d'allume richiesto è approssimativamente 1,5 volte l'ammontare di resina. Per un'alta efficienza l'allume dovrebbe essere neutralizzato in ragione del 30% - 50%, perché in questi valori l'alluminio possiede la massima carica cationica. L'esatta quantità di base che deve essere aggiunta è funzione di alcuni fattori, come ad esempio la concentrazione dell'allume nell'impasto, la temperatura e il pH dello stock.

4.9 APPLICAZIONE DELLA DISPERSIONE COLLANTE

La dispersione collante rappresenta un'avanzata tecnologia di collatura che permette all'industria cartaria vari benefici: maggiore grado di collatura per quantità di resina usata, si riesce a collare ad un più largo range di pH, migliore resistenze della carta e non è richiesto un equipaggiamento particolare per la fase di emulsione.

Il termine "dispersione" indica che la colla è formata da particelle di resina solida. L'idea di usare una dispersione di resina per la collatura è datata all'anno 1932, con l'invenzione della collatura bewoid. Oggigiorno la dispersione di resina collante è ottenuta con diversi procedimenti.

La colla dispersa è usualmente approvvigionata al 40% di secco e consiste del 100% di resina libera, e questo dà un buon grado di fortificazione. Le dispersioni possiedono una carica negativa e sono stabilizzate utilizzando emulsionanti e colloidi protettori. La stabilità meccanica della resina dispersa può variare significativamente ed è possibile che la resina precipiti durante la fase di pompaggio. La resina in questo caso si deposita all'interno di tubazioni e della pompa stessa formando incrostazioni.

L'eccessiva diluizione con l'acqua riduce la concentrazione della resina presente e potrebbe destabilizzare la dispersione. La diluizione con l'acqua può contenere ioni Ca^{++} o Mg^{++} che destabilizzano la dispersione. La stabilità di stoccaggio di un prodotto di buona formulazione è consigliata ad una temperatura compresa tra 20/40° C.

È opportuno disperdere la colla in piccole particelle. Tipicamente nella dispersione il diametro delle particelle è compreso tra 0,1 e 0,5 micron. La reazione resina-allume formata dalla dispersione di resina è più densa e più compatta del precipitato formato da sapone collante. Questa è una ragione perché migliori il drenaggio ottenuto con una dispersione collante. Un altro motivo per cui fa migliorare il drenaggio è che la dispersione collante non fa ridurre la carica cationica

dell'alluminio, mentre il sapone collante, essendo fortemente anionico, fa decadere la carica cationica dell'alluminio. La minore interazione della colla dispersa con l'alluminio cationico ha anche degli svantaggi. È più difficoltosa la ritenzione della dispersione quando l'allume è usato come unico ritentivo. Per avere un massimo rendimento della collatura tramite la dispersione occorre curare con particolare attenzione la ritenzione sulla tavola piana, aiutando il sistema con un unico ritentivo, l'allume, con una doppia ritenzione tramite l'aggiunta di polimeri cationici o amido cationico. L'aiuto fornito da polimeri o amido porta ad una riduzione della quantità d'allume impiegato. Un'appropriata procedura è l'aggiunta dell'allume (con buona agitazione) il più vicino possibile alla cassa d'afflusso e la dispersione in prossimità del distributore. Dei polimeri cationici che aiutano la ritenzione possono essere aggiunti vicino alla fan pump oppure tra la fan pump e la cassa d'afflusso. Riguardo ai fattori della cartiera che influenzano questo tipo di collatura sono gli stessi presenti nella resina saponificata.

Importante è dire che in questo tipo di collatura il pH deve essere pressoché neutro (intorno a 7).

5. COLLATURA NEUTRA

5.1 COLLATURA CON L'ASA (ANIDRIDE ALCHENIL SUCCINICA)

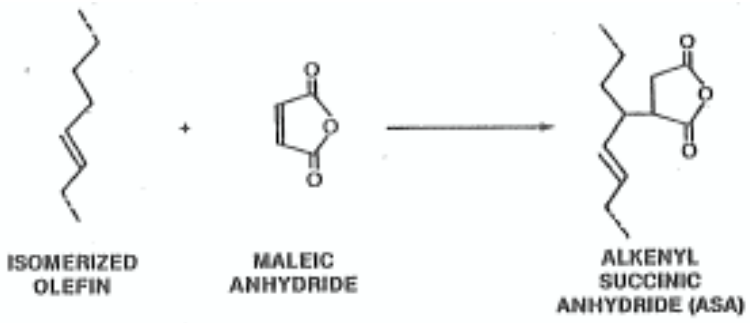
Negli anni settanta-ottanta si tende ad un forte sviluppo della tecnologia di collatura alcalina per la fabbricazione di carta e cartone. Questo movimento di sviluppo fu guidato dal basso costo ed alto bianco del carbonato di calcio da utilizzare come carica nell'impasto. Nel processo acido il carbonato non poteva trovare impiego perché il basso valore di pH lo decomponeva.

L'aumento delle resistenze, dovute all'alcalinità della carta finita permette l'aumento della quantità di cariche utilizzate. Una conversione alcalina offrì risparmi delle materie prime che variarono da 20$ a 50$ per tonnellata di carta prodotta. Per la produzione di foglio alcalino occorre trovare un'alternativa all'utilizzo resina-allume. Questa possibilità è la collatura sintetica tramite ASA (Alkenil Succinic anhyidride) O AKD (Alkil Ketene Dimer). L'ASA ha la caratteristica di sviluppare la collatura dall'80% al 100% già a fine macchina, quindi la carta può immediatamente essere allestita e inviata al cliente. All'inizio dei suoi impieghi l'ASA creò dei problemi alle cartiere, dovuti alla cattiva conoscenza del prodotto e

del suo chimismo. In America si è sviluppata la tecnologia di emulsificazione e gli impianti ad essa inerenti, infatti oggigiorno è in America dove questo prodotto è utilizzato di buone quantità per la produzione di carte grafiche e cartongesso.

5.1.1 COMPOSIZIONE CHIMICA

L'ASA è composta da una catena d'idrocarburi insaturi contenenti anidride succinica. È generalmente prodotta in due fasi, il processo parte con un alpha oleifin. L'olefin è il primo isomero formato muovendo casualmente il doppio legame dalla posizione alpha. Questo da all'ASA la caratteristica di essere allo stato liquido a temperatura ambiente. In una seconda fase l'isomero è fatto reagire con un eccesso d'anidride malleica da all'ASA la struttura finale. L'anidride malleica non reagita e l'isomero, vengono tolti dal prodotto finale. L'alpha oleifin di partenza è generalmente composto da 16 a 20 atomi di carbonio che possono avere una struttura lineare o ramificata. L'efficienza della collatura può essere influenzata dal tipo d'oleifin di partenza. Generalmente si può affermare che una catena lineare più lunga da come risultato un prodotto dalle caratteristiche collanti migliori.



5.1.2 PROPRIETÀ FISICHE

L'ASA è un liquido oleoso con un colore giallo pallido.

Alcune proprietà tipiche sono descritte nella seguente tabella.

APPARENZA	Liquido di un colore che varia dal giallo all'ambrato
DENSITÀ	8,0 libbre per gallone
VISCOSITÀ	Varia da 150 a 160 cps a 23°C
PUNTO DI FUSIONE	Sotto 9°C

Il prodotto non presenta molte impurità, le uniche presenti possono essere residui di olefin o anidride malleica non reagita. Alcuni fornitori aggiungono delle piccole quantità di emulsionanti solubili all'ASA, eliminando così la necessità di aggiungerli separatamente quando l'emulsione è preparata all'interno della cartiera. La stabilita dell'ASA è eccellente se protetta dal contatto con l'acqua.

5.1.3 PROPRIETÀ CHIMICHE

L'ASA subisce l'usuale reazione di anidride. Queste reazioni nella collatura sono l'esterificazione con la cellulosa e l'idrolisi con l'acqua. La reazione con la cellulosa è quella che da l'effetto di collatura, mentre l'idrolisi è indesiderata perché porta ad una scarsa efficienza del prodotto come collante. Comunque l'ASA è applicata in emulsione acquosa nella parte umida della macchina continua, quindi una minima idrolisi è inevitabile. Entrambe le reazioni sono molto veloci, perciò deve intercorrere un breve periodo tra la preparazione e il suo utilizzo. D'altra parte l'alta reattività della cellulosa facilita lo sviluppo della collatura che è completa all'arrotolatore, ma in alcuni casi anche prima della size-press. Il rapporto di collante idrolizzato è influenzato dalla temperatura e dal pH dell'emulsione; l'idrolisi può essere minimizzata tenendo la temperatura ed il pH bassi durante e dopo la fase di emulsione, ed un tempo breve tra la preparazione e l'uso. L'idrolisi può anche avere luogo dopo l'aggiunta dell'emulsione all'impasto, ed infatti, sia la temperatura che il pH nell'impasto sono alti, quindi la percentuale di idrolisi aumenterà significativamente. Per questi motivi il punto d'addizione deve essere scelto riducendo al minimo il contatto del collante con l'impasto. È anche importante regolare bene la ritenzione della colla e dei fini, sia per migliorare l'effetto collante che evitare residui di ASA idrolizzata nel sistema di acqua bianche del ciclo produttivo della macchina continua.

5.1.4 ASA IN EMULSIONE

Essendo di limitata stabilità e insolubile in acqua la preparazione dell'ASA deve essere fatta in cartiera. Al momento sono due i sistemi adottati:

- Bassa frammentazione
- Alta frammentazione

La bassa frammentazione sviluppa l'emulsione con il passaggio dell'ASA, amido, e sostanze tensioattive attraverso una serie di tubi venturi. Le sostanze tensioattive sono utilizzate nell'ASA in quantità del 5%. Questo può causare problemi di schiume e bassa efficienza di collatura, a causa della presenza dei tensioattivi che possono mettere anche in crisi la ritenzione nel foglio. Si possono verificare anche problemi di abrasione.

L'alta frammentazione è più comunemente impiegata. Essa consiste nel passaggio dell'ASA e un colloide protettore, con amido, o un polimero sintetico, attraverso una pompa centrifuga. Tutti i composti utilizzati nell'emulsione non devono contenere elementi abrasivi che possono danneggiare la pompa.

Da varie prove effettuate risulta che si ottengono buoni risultati emulsionando l'ASA con amido cationico, meglio se è amido cationico di patata. L'amido di patata ottiene delle caratteristiche di stabilità dell'emulsione migliori dell'amido di mais, anche il grado di collatura ne trae benefici come efficienza. Un buon rapporto è 3:1 di amido secco nell'ASA. Aumentando il rapporto dell'amido può aumentare lievemente il grado di collatura, ma può compromettere il valore del "picking" abbassandolo.

Polimeri sintetici sono delle alternative di sostituzione dell'amido cationico per l'emulsione dell'ASA. Questi polimeri rendono eccellente e stabile l'emulsione, ma rischiano di ridurre l'efficienza della colla.

La dimensione ideale che dovrebbero avere le particelle dell'ASA in emulsione è identificata tra 0,5 e 3,0 micron. Teoricamente più sono piccole le dimensioni delle particelle migliore è il loro effetto. Dimensioni più piccole di quelle sopra indicate non sono ottenibili a causa delle tecniche impiegate e della temperatura dell'emulsione. Particelle con dimensioni più grandi di 3 micron mettono in crisi la stabilità dell'emulsione, rischiandone la coagulazione o la precipitazione delle particelle. Questo può essere causa di depositi o di problemi di macchinabilità. Gli impianti utilizzati attualmente hanno una buona capacità di provvedere all'emulsionamento per una buona collatura e macchinabilità.

L'emulsione dell'ASA tende ad avere una bassa stabilità quando l'acqua usata è "dura". Questo è dovuto alla presenza di ioni calcio e di alcalinità. La stabilità dell'emulsione è migliorata con l'utilizzo di amido cationico di patata o polimero sintetico. In ambiente d'acqua dura, lo stoccaggio dell'emulsione d'ASA non è raccomandato, ed è preferibile il diretto uso in macchina.

L’idrolisi dell’ASA è una delle primarie cause dei problemi di macchinabilità, risolto alimentando l’emulsione direttamente nella macchina continua senza lo stoccaggio. Quando l’emulsione deve essere stoccata, si deve monitorare pH e temperatura. Il pH dell’emulsione deve essere ridotto a valori intorno da 3 a 4. Questo è facile da ottenere acidificando l’amido o il polimero, ma l’addizione di acidi o allume all’emulsione dà lo stesso effetto benefico. Dove l’amido è usato per emulsionare, il procedimento deve essere svolto a temperatura più vicina possibile a quella ambiente. Alcune cartiere hanno installato degli scambiatori che scaldano o raffreddano l’amido per mantenerlo intorno ai 27°C.

Una cattiva stabilità dell’emulsione può creare depositi nel circuito e una bassa macchinabilità.

5.1.5 APPLICAZIONI DELL’ASA

Nel dosaggio del prodotto collante è preferibile l’aggiunta in un punto del ciclo in cui si ha una buona miscelazione dell’ASA. Un punto di addizione appropriato è nel tubo dell’accettato dei cleaner, un’aggiunta in ingresso ai cleaner porterebbe a delle perdite di colla che uscirebbe con lo scarto. Nel caso di addizione prima dei cleaner l’ASA che è scartata idrolizza nel ciclo creando problemi di depositi.

L’uso dell’allume è indicato anche per questo sistema di collatura, perché il suo utilizzo migliora l’efficienza di collatura e riduce le quantità di colla da utilizzare. Si pensa che l’aumento dell’efficienza sia dovuto alla reazione che si verrebbe a creare tra l’ASA e l’idrossido d’alluminio. L’allume, in un dosaggio consigliato intorno al 5%, oltre che ha diminuire la capacità d’idrolizzazione dell’ASA, minimizza i problemi dovuti ai depositi nel ciclo. In questa addizione di allume non bisogna dimenticare di controllare il pH, che deve rimanere più neutro. Per il massimo sfruttamento del collante la ritenzione sulla tela dovrebbe essere vicina all’80%.

Dosaggi per una carta grafica contenente il 18% di carbonato di calcio:

ASA	Da 1 a 1,5 Kg/Tons^3
AMIDO	Da 3 a 4,5 Kg/ Tons^3
ALLUME	Da 4 a 5 Kg/ Tons^3
RITENTIVI	Quanto richiesto

Un foglio di tipo alcalino, in fase di formazione si comporta diversamente dal foglio di pH acido. Inizialmente il drenaggio sarà tendenzialmente rapido, perché il carbonato di calcio usato come carica si libera più facilmente dell'acqua che il caolino. Questo effetto, è indesiderato perché per carte di bassa grammatura si possono verificare problemi di formazione. Nelle cartiere si cerca di ovviare al problema estraendo dal "sottotela" alcuni foils per limitare il drenaggio dell'acqua. In un foglio alcalino, si riesce ad ottenere dei secchi maggiori in uscita dalla parte umida della macchina continua, ciò è dovuto alle possibilità di usare un alto livello di cariche all'interno del foglio, e come già detto le cariche minerali non sono affini all'acqua. A contrapporsi a questo favorevole fenomeno c'è la fibra che in ambiente alcalino tende a rigonfiarsi maggiormente d'acqua.

5.2 COLLATURA CON L'ACIDO STEARICO

5.2.1 INTRODUZIONE

L'uso dell'acido stearico, come agente per la collatura in massa, è una caratteristica particolare d'alcune tipologie di carte come ad esempio la carta fotografica. Il suo metodo di preparazione è simile a quello utilizzato per la resina acida, ma il suo uso è limitato anche per i suoi alti costi. L'acido stearico ha una buona efficienza di collatura, non si riscontrano grossi problemi nelle soluzioni acquose, e a differenza della resina acida non ha il problema dell'ossidazione. Nella carta finita è poi riscontrabile un buon grado di luminosità e una stabilità del bianco nel tempo.

5.2.2 PROPRIETÀ DELL'ACIDO STEARICO COMMERCIALE

Per l'industria cartaria è costituito da un acido grasso monocarbossilico saturo con una catena composta in lunghezza da 8 a 22 atomi di carbonio. Il prodotto è disponibile in due forme; fiocco o polvere. Appare come una cera, bianca, allo stato cristallino a temperatura ambiente. L'acido stearico è un derivato di prodotti naturali, dove nella parola stearico si fonde un estere di glicerina e acido stearico che in comune hanno componenti di grassi animali e vegetali.

Commercialmente la catena dell'acido stearico è frazionata per rispondere alle esigenze delle varie applicazioni. Molti di questi prodotti hanno una scarsa solubilità in solventi organici caldi. Per fare un esempio i prodotti contenenti l'acido stearico in percentuale variabile dal 55% al 65%, hanno una solubilità di circa

75/80% a 50°C in solventi come l'alcool isopropilico, acetone, tricloroetilene e cherosene.

PERCENTUALE DI ACIDO STEARICO CONTENUTA IN ALCUNI ACIDI GRASSI

N° Atomi di carbonio	Acidi Grassi	% di Acido Stearico
C_{16}	PALMITICO	Da 3 a 40
C_{18}	STEARICO	Da 55 a 96
C_{20}	ARACHIDICO	Da 0 a 3

PROPRIETÀ TIPICHE DEL PRODOTTO COMMERCIALE

Numero di Iodio (1)	1
Numero di saponificazione (2)	Da 201 a 207
Titolo (3), °C	Da 58 a 61
Peso molecolare	275

(1) grammi di iodio adsorbiti per 100 grammi di acido grasso. È una misura per verificare i grado di insaturazione.

(2) Mg di KOH richiesti per completare l'idrolisi (saponificazione) di 1 grammo di materiale. Il numero di saponificazione è inversamente proporzionale al peso molecolare.

(3) punto di solidificazione.

5.2.3 PREPARAZIONE E TRASPORTO DELL'ACIDO STEARICO PER COLLARE

L'alta concentrazione di acidi grassi, che compongono l'acido stearico, lo rendono insolubile a temperatura ambiente, quindi non adatto per l'aggiunta nel sistema di fabbricazione perché le sue caratteristiche lo rendono scarsamente miscibile compromettendo la sua distribuzione. Comunque in condizioni di alta concentrazione, temperatura e pH, l'acido stearico può essere ridotto in micelle che si comporteranno come un liquido fluente.

Viene prodotto con una concentrazione in solidi che varia dal 2% al 3%, ma l'effettiva concentrazione è controllata per evitare il valore di $1x10^3$ M,

concentrazione critica per le micelle. L'acido prodotto deve essere neutralizzato con un'adeguata quantità di idrossido di sodio, altro idrossido può essere aggiunto successivamente per ottenere il valore del pH desiderato. Il punto di fusione del prodotto grezzo è tra i 60-65°C, quindi la lavorazione avviene generalmente in temperature variabili tra gli 80-85°C. Nella fase di preparazione si parte con la miscelazione dell'idrossido di sodio e acqua alzando la temperatura fino ai valori indicati, poi si fa l'aggiunta dell'acido stearico. Dopo circa 20-30 minuti di miscelazione il sodio stearato è pronto per l'utilizzo in macchina.

L'elevata temperatura di solidificazione richiede di mantenere monitorato di prodotto durante la fase di trasporto nelle tubazioni; se la temperatura dovesse calare anche lievemente al di sotto della temperatura di solidificazione si verrebbero a formare degli aggregati di prodotto negativi sia per la collatura sia per la pulizia degli impianti. Generalmente la temperatura per il trasporto è di 70-75°C. È preferibile che l'impianto di trasporto sia internamente liscio e di diametro uguale in tutto il suo percorso, per evitare portate e temperature anomale. Anche la riduzione del numero di curve acute della tubazione e la quantità di valvole influiscono su un buon trasporto del prodotto collante.

5.2.4 SVILUPPI DELLA COLLATURA CON L'ACIDO STEARICO

I passaggi critici della collatura sono:

- formazione di bassa energia superficiale sulla superficie del precipitato;
- deposizione del precipitato sull'impasto fibroso;
- conversione della colla umida precipitata sulla fibra.

L'addizione dello stearato sodico all'impasto riduce la effettiva concentrazione di stearato, mantenendola al di sotto della concentrazione critica delle micelle, così formando particelle precipitate di stearato ionico. La dimensione delle particelle di collante sono comprese tra 0,10 e 0,25 micron, la loro dimensione dipende soprattutto dalla ionicità dell'ambiente.

L'addizione di un sale di alluminio converte lo stearato di sodio a particelle cationiche, stearato d'alluminio, che è facilmente adsorbito dalla fibra. La quantità e la forma di alluminio dipenderà dal rapporto di stearato introdotto, e dai tipi e quantità di altri additivi che dono presenti nella parte umida. In genere un rapporto 1:1 è sufficiente per ancorare lo stearato alle fibre. La presenza di additivi anionici,

come additivi per umido resistenza o ritentivi, ed altri, richiedono l'impiego dell'alluminio. La collatura può essere ottenuta ad un pH compreso tra 4 e 5,5, perché il pH definisce il tipo di alluminio che si forma. Il successo dell'alluminio stearato dipende dalla forma di alluminio ad esempio alluminio trivalente, complesso idrolizzato, o colloide precipitato. L'effetto dell'alluminio sulla collatura migliora per pH che si avvicinano al 5,5, e cala per pH intorno a 4,2, ma in questo caso migliora la ritenzione dei fini.

Il sistema di collatura generalmente richiede addizione di collante stearato seguito dall'alluminio e nello stock è ad un pH di 7-8 prima dell'aggiunta di sodio stearato. Nel caso di cartiere che usufruiscono di acqua "dura" l'aggiunta è sale di alluminio seguito da stearato, questo per evitare formazioni di depositi di stearato di calcio. L'ultimo importante fattore per la collatura è la temperatura di asciugatura della carta ed il suo contenuto di umidità, perché è attribuito al vapore la fase di distribuzione del collante nel foglio. Da varie prove si è visto che si ottengono dei buoni risultati con temperature tra 82-88°C e valori di umidità tra 45-60%.

5.2.5 PROBLEMI IN CARTIERA CON L'ACIDO STEARICO

La formazione di macchie di stearato nel prodotto finito può essere ricondotta a due fenomeni fisici e chimici. In entrambi i casi lo stearato forma degli aggregati che non reagiscono con la cellulosa ma restano intrappolati nel foglio in formazione o emergono nelle acque bianche. Durante la calandratura si ha una diversa densità del foglio, dovuta a depositi chimici, che creano della zone traslucide nel prodotto finito. L'elevata temperatura di solidificazione del sodio stearato si presta alla formazione di aggregati se la temperatura in preparazione e trasporto non è adeguatamente monitorata.

5.3 COLLATURA CON L'AKD (ALKIL KETENE DIMER)

L'AKD è usato come agente collante da ormai più di trent'anni, ed è ritenuto "il migliore" per applicazioni dove si mira alla longevità della carta prodotta.

5.3.1 PROPRIETÀ CHIMICHE

L'AKD per la collatura è ottenuto dalla dimerizzazione di acidi cloruri alifatici, preparati da acidi grassi. Il tipo di acidi grassi utilizzati influenzano il punto di fusione dell'AKD. La scelta di acidi grassi insaturi porta alla formazione di un prodotto liquido, mentre nel caso opposto, acidi grassi saturi formano prodotti solidi. L'AKD tipicamente ha il suo radicale formato da acido stearico commerciale (da 14 a 16 atomi di Carbonio), e il punto di fusione intorno ai 50°C. La buona ritenzione dell'AKD è ottenuta usando un'emulsione cationica, oppure speciali additivi che hanno capacità di ritenere fini e cariche.

Esempio: effetto del floculante sulla ritenzione delle cariche e sulla collatura. La carta in esame è da 65 gr/m^2, contenente il 10% di carbonato di calcio e lo 0,25% di amido cationico, prodotta su una macchina pilota.

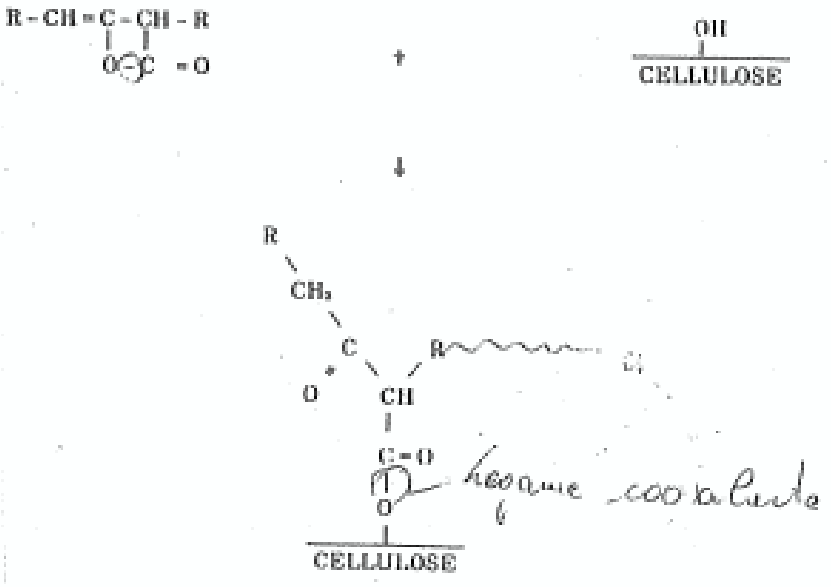
	% RITENZIONE		
Floculante	Tutto l'impasto	Cariche	HST all'80% di collatura
Nessuno	89%	56%	72 sec.
0,025 poliammide cationica	93%	67%	95 sec.
0,025 poliammide anionica	95%	77%	101 sec.

5.3.2 DISTRIBUZIONE DELL'AKD

La distribuzione dell'AKD, come negli altri agenti collanti, avviene durante il passaggio della carta attraverso la seccheria. È qui che tramite il calore l'AKD, ritenuto, fonde distribuendosi all'interno del foglio ricoprendo la superficie delle fibre di cellulosa. Il basso punto di fusione di questa colla ne rende molto efficiente il suo fissaggio.

5.3.3 REAZIONE CON LA CELLULOSA

L'idoneità della colla ad essere orientata e fissata sulla superficie delle fibre è legata alla sua struttura molecolare e reattività.



La reazione dell'AKD con la cellulosa forma il β-cheto estere, che è il meccanismo principale della collatura. Il legame covalente formatosi, provvede al fissaggio e orientamento della parte idrofoba all'esterno della fibra. In alcuni casi la letteratura specifica è in controversia sulle teorie del meccanismo di collatura.

5.3.4 RITENZIONE DELL'AKD

L'efficienza di ritenzione dell'AKD è aiutata dell'uso di amido cationico, da resine cationiche, o più semplicemente utilizzando un'emulsione di AKD anionica. La ritenzione è data dall'attrazione tra la carica anionica della cellulosa e le particelle cationiche di AKD. La massima efficienza si ottiene con la ritenzione di fini e cariche, elementi a cui la colla si lega facilmente. Molto importante è anche il punto di addizione, che preferibilmente è scelto tra lo screen ed il distributore della cassa d'afflusso, per ridurre al minimo il tempo di contatto e quindi il rischio di idrolisi del collante ed il conseguente calo di resa.

5.3.5 PROPRIETÀ DELL'EMULSIONE

L'AKD è generalmente venduto in forma di emulsione acquosa con un range di cationicità da bassa ad alta. Il suo contenuto di solidi si aggira dal 6 al 15%.

L'alchil chetene dimero, ha facile reazione sia con la cellulosa che con l'acqua, ciò porta ad una limitata durata della vita dell'emulsione.

La vita dell'emulsione è descritta in tabella:

TEMPERATURA DI STOCCAGGIO	MASSIMA DURATA CONSIGLIATA
32 °C	2 settimane
25 °C	4 settimane
4 °C	1 anno

Il prodotto generalmente viene dosato in macchina nella forma concentrata, e diluito con acqua poco prima del punto di addizione per migliorare la distribuzione sulle fibre e limitare l'idrolisi.

5.3.6 SEGUIRE IL DESTINO DELL'AKD IN CARTIERA

Una delle principali e favorevoli caratteristiche della collatura acida o neutra con colofonia è che la colofonia idrofoba è aggiunta all'impasto sotto forma di soluzione saponificata stabile o di emulsione relativamente stabile.

La collatura con colofonia, si sviluppa in macchina praticamente istantaneamente dopo l'asciugatura. Il grado di idrofobicità può essere regolato con un graduale incremento del dosaggio del collante. Mediatori cationici (allume, polimeri cationici), favoriscono il legame dell'agente idrofobo all'impasto anionico. Il pH dell'impasto (in genere tra 4 e 6,8) influisce relativamente poco sulla velocità di interazione. D'altra parte influenza fortemente l'estensione dell'interazione e la forza del legame.

Collanti reattivi verso la cellulosa come AKD e ASA (Anidride Alchenil-Succinica), vengono addizionati all'impasto neutro o leggermente alcalino sotto forma di emulsioni. Essi tollerano bene cariche di carbonato di calcio. La loro reazione in macchina (nella fase asciutta) è più lenta che non la corrispondente interazione fibre-allume-colofonia.

La regolazione dell'effetto collante tramite dosaggio è più precaria, sebbene il grado di idrofobizzazione possa essere molto alto. Aumentando la temperatura di macchina e il pH, si influenzano sia la collatura (esterificazione utile) sia la negativa idrolisi del collante. La velocità di reazione varia in modo piuttosto ampio. L'ASA normalmente reagisce più velocemente. Una effettiva collatura in macchina, con l'AKD, può essere ottenuta solo con l'impiego di acceleranti come avviene nelle ultime formulazioni.

Dopo alcune controversie sembra adesso ben documentato che sia ASA, sia AKD formano legami covalenti tipo estere con i gruppi OH della cellulosa. In virtù del gruppo anidridico dichetenico, questi collanti possono reagire (e reagiscono) a secondo delle condizioni, con altri gruppo OH presenti nel mezzo circostante innanzitutto attraverso l'idrolisi con i gruppi H-OH dell'acqua abbondantemente disponibili. L'idrolisi del collante durante lo stoccaggio o in macchina, riduce la quantità dei gruppi reattivi altrimenti disponibili per la reazioni con le fibre. Inoltre, l'idrolisi del collante conduce alla formazione di sottoprodotti potenzialmente dannosi: un diacido dell'ASA e un chetone dell'AKD.

Ogni cambiamento nelle condizioni di reazione, potenzialmente influisce sia sulla reazione di esterificazione che su quella di idrolisi. La conoscenza delle cinetiche delle reazioni competitive inoltre, può aiutare a districarsi tra le varie possibilità e nell'ottimizzare gli sforzi.

Le cinetiche delle reazioni dell'ASA sono state studiate da Wasser, e i risultati cinetici delle collature delle fibre con AKD sono stati pubblicati recentemente da Lindstrom e collaboratori.

Questa pubblicazione è incentrata sulla reazione competitiva di idrolisi dell'AKD, una reazione collegata alla stabilità dello stoccaggio delle emulsioni di AKD, alla loro efficacia di collatura e alle prestazioni in macchina continua, e anche a certe proprietà delle carte e cartoncini.

5.3.7 MATERIALI E METODI DEGLI ESPERIMENTI

Negli studi furono coinvolte due emulsioni commerciali di AKD:

- **emulsione AP** debolmente cationica (potenziale Z:17 mV). Conteneva 9% di AKD preemulsionato e 3,5% di stabilizzatore di emulsione, principalmente amido cationico. Il pH di questa emulsione era circa 3,5.

- **emulsione Hc** fortemente cationica (32-48 mV di potenziale Z, carica equivalente a 288-316 mg. di polivinil-solfato solido per grammo). L'emulsione conteneva 6% di AKD e 9% di emulsionante protettore-promoter polimero solido, principalmente resina PAE (Poliamino-Amide-Epicloridrina). Il pH dell'emulsione era all'incirca 3-4.

5.3.8 ANALISI DELL'AKD

Due grammi di campione furono essiccati a freddo e refluiti in cloroformio per due giorni. La soluzione fu filtrata, evaporata dolcemente in un evaporatore rotativo sotto vuoto e il residuo pesato e analizzato usando tecniche analitiche GLC (Cromatografia Gas Liquido) FTIR (Infrarosso Trasformato Fourier).

La GLC convenzionale dà informazioni quantitative su composti a base AKD, ma non discrimina tra parti reattive e parti già idrolizzate. La spettoscopia FTIR può dare stime quantitative per il dichetene ancora reattivo.

La valutazione è basata sulla flessione del legame -CH_2 - a 1470 cm^{-1} e sulla oscillazione del legame -CH_2- a 720 cm^{-1} come standard interni e la intensità della banda di stiramento a 1875 cm^{-1} per il dichetene ancora reattivo. Questo è stimato dal picco di assorbenza (R) con la formula R = 0,5 (A/C+A/D) dove il valore R iniziale per l'AKD invariato è stato misurato a 2,53 in emulsione AP e R = 2,16 in emulsioni HC.

I valori sono stati confermati da misure derivate dal picco a 840 cm^{-1} della deformazione del legame = CH del dichetene.

Nello spettro dell'AKD idrolizzato le bande caratteristiche a 1875 e 840 cm^{-1} sono perse. Invece un forte picco a 1700 cm^{-1} (stiramento legame C = O talvolta con una spalla a 1730 cm^{-1} indica la presenza di Chetone (e vari keto-acidi o acidi grassi).

5.3.9 IDROLISI

Aliquote di emulsioni contenenti rispettivamente 6 mg e 60 mg di AKD furono poste in matraci da 200, dopo aggiustamento del pH a 8 o 0 il volume fu riempito a 100 ml. I matraci furono coperti con film plastico e furono agitati in un bagno ad acqua e temperatura controllata salenti da temperatura ambiente (RT) a 50°C.

Dopo un predeterminato tempo di reazione i matraci furono raffreddati e il pH fu misurato.

Siccome le soluzioni erano in un mezzo non tamponato una leggera caduta di pH (meno di un'unità), era possibile. Per fermare la reazione di idrolisi il pH fu portato a 2-3. Il contenuto di AKD fu trasferito in cloroformio per ripetute estrazioni; la soluzione cloroformica fu disidratata con sodio solfato anidro e filtrata; il solvente fu evaporato in un evaporatore rotativo sottovuoto con un riscaldamento molto blando. L'ammontare dell'idrolisi fu determinato con misura FTIR.

5.3.10 RISULTATI

- *EMULSIONI AP*

STABILITÀ AL MAGAZZINAGGIO

Le emulsioni commerciali contengono circa il 9% di AKD stabilizzato essenzialmente con amido cationico. A temperatura ambiente a pH acido, l'emulsione appare visibilmente stabile; è osservabile solo un leggera coagulazione. D'altra parte le misure all'infrarosso indicano che a temperatura ambiente, dopo 5 settimane di stoccaggio circa il 15% dei gruppi reattivi del dichetene sono stati persi (circa 3% a settimana). Per evitare questa perdita è giustificabile lo stoccaggio in contenitori raffreddati, e la partita deve essere usata entro un mese per contenere entro il 10% le perdite di attività.

IDROLISI

Nella parte umida della continua l'emulsione è diluita e il pH è quello del sistema (normalmente circa 8) ottenuto per aggiunta di alcali (sodio bicarbonato o carbonato di calcio). Nei nostri esperimenti la concentrazione dell'AKD era a

due livelli: 60mg/lit e 600 mg/lit. La temperatura variava tra i 20°C e i 50°C e il tempo di reazione da 2 a 21 ore; il pH era circa 8. Per stabilire una approssimata relazione cinetica parecchie ipotesi devono essere fatte. Una grossolana relazione tra percentuale di conversione (X) e tempo (T) potrebbe esistere ipotizzando una reazione di (pseudo) primo ordine per la variazione di idrolisi:

$$Kh = 1/t \ln \frac{(100)}{100-X} h^{-1}$$

Considerata la limitata variazione dei parametri e l'incostanza, peraltro lieve, del pH, la precisione della velocità di reazione calcolata è limitata. È lecito comunque aspettarsi che i valori derivati possano dare utili informazioni applicabili in cartiera.

La costante di reazione fu nell'ordine di 0,0012-0,0015 h^{-1} a temperatura ambiente e a pH 8, e circa 100 volte maggiore a 50 °C. Dai rispettivi valori di Log Kh e 1/T (n=9, r=0,750) una apparente energia di attivazione (approssimata) fu calcolata con un valore medio di circa 105 KJ/mole.

- *EMULSIONI HC*

IDROLISI

Le emulsioni HC contengono 6% di AKD stabilizzato con un appropriato sistema di PAE polimera. L'incremento dei valori stimati della Kh è considerevole.

Tuttavia un paragone tra i valori derivati delle cinetiche, indica che le costanti di reazione di emulsioni HC a 30°C sono approssimativamente 6-18 volte maggiori delle corrispondenti costanti per emulsioni AP. Il valore calcolato della Kh di emulsioni HC a 50°C è circa 15 volte maggiore della proprietà Kh a 30°C. L'apparente energia di attivazione di idrolisi dell'AKD (E) è pure nell'intorno di 105 KJ/mol. (n=14; r=765) identico con il valore E trovato per emulsioni AP.

5.3.11 DISCUSSIONE

Lindstrom & C. studiarono la cinetica dell'interazione tra la cellulosa e AKD. Essi conclusero che solo una debole reazione avviene prima che la carta sia asciutta. Un prerequisito per la reazione chimica tra AKD e fibre è che l'AKD possa diffondersi sulla superficie delle fibre e nessuna diffusione può avvenire finché le particelle di AKD sono circondate dall'acqua. La massima conversione utile dell'AKD (esterificazione delle fibre) fu attorno al 50%.

Sebbene nessuna spiegazione sia stata chiara fu trovata per questo limite, i loro dati sembrano indicare che il limite suddetto non dovrebbe dipendere dall'idrolisi dell'AKD, ma piuttosto dalla ristretta disponibilità di porzioni del collante sulla superficie delle fibre. Essi, d'altra parte, non esclusero che nelle condizioni di macchina l'idrolisi possa essere una reazione collaterale significativa.

Oltre alle differenze nelle condizioni sperimentali, una ulteriore difficoltà nel confrontare diversi comportamenti di diverse preparazioni a base di AKD deriva dalla presenza di eventuali contaminanti. In alcuni casi la presenza di intermedi clorurati, può incrementare la velocità dell'idrolisi.

Dati di Dumas e Evans ipotizzano anche che un massimo di circa il 50-60% del AKD ritenuto possa stabilire legami covalenti con le fibre. Per AKD ritenuto si intende tutto quello che ha relazione con le fibre, sia esso idrolizzato, reagito, non reagito.

La nostra esperienza varia. In funzione dell'impasto, raffinazione, condizioni di macchina, velocità di aggiunta, non siamo riusciti ad estrarre dal 25 al 55% dell'AKD ritenuto della carta. Questa porzione "reagita" fu rimossa con solventi, solo dopo idrolisi alcalina degli ipotetici legami estere.

Lo spettro infrarosso del residuo della parte estraibile con solventi da carte e cartoncini prodotti in cartiera, indicano nella maggioranza dei casi che la porzione contiene per la maggior parte chetone e una piccola frazione di dichetene non reagito (normalmente meno dell'1%). Solo da fogli prodotti in laboratorio di può estrarre, in certi casi, quantità maggiori di dichetene non reagito.

Sebbene appaia inspiegabile che l'AKD debba "montare" sulla superficie delle fibre prima che possa avvenire l'esterificazione, come suggerito da

Lindstrom, non c'è una ragione fondamentale per cui questo sia un prerequisito anche per l'interazione dell'AKD con l'acqua (reazione di idrolisi).

Un paragone tra le costanti di idrolisi e di collatura è stato calcolato per il pH 8 a 30°C: la velocità della reazione di collatura è lenta, ma è comunque 25 volte più veloce dell'idrolisi se l'acqua non previene la deposizione del collante sulla superficie delle fibre. L'impedimento (ostacolo) non è necessariamente cinetico; esso è connesso alla chimica della superficie.

L'energia di attivazione (Eh) dell'idrolisi è doppia rispetto a quella di collatura (Ec) a pH 8. Di conseguenza la velocità di idrolisi (Kh) deve crescere in modo più rapido con l'incremento di temperatura.

Siccome il rapporto KC/Kh diventa più piccolo a temperatura più alte, il ruolo relativo dell'idrolisi è potenzialmente incrementato. La velocità di idrolisi a 70°C è solo più un decimo del valore Kc. Ci si può attendere che l'idrolisi alle alte temperature della cartiera diventi un fattore significativo. Questa reazione collaterale, si traduce in formazione di chetone, che in aggiunta alla perdita di potere collante con costi più alti, può causare, e causa, problemi indesiderabili.

Promoter, come resina PAE, aumentano la reattività dell'AKD. A pH 8 la velocità di idrolisi dell'AKD è (a temperatura ambiente) sei volte più veloce in presenza di PAE di un'emulsione AKD-amido senza PAE. L'effetto accelerante fu riscontrato maggiore a 50 °C dove la velocità dell'idrolisi fu 18 volte più alta con resina PAE.

Supponendo un meccanismo di reazione di 1° ordine la vita dell'AKD (espresso come emulsioni HC. La reazione di collatura verso le cellulose fu pure accelerata da 30 °C a 50 °C di circa 20 volte con l'aggiunta di resina PAE (emulsione HC anziché AP). Non c'è dubbio che la velocità di idrolisi del dichetene aumenti nelle formulazioni di collatura (HC) preparate per raggiungere una collatura più veloce, in macchina.

5.3.12 RUOLO DELL'AKD-CHETONE NELLA CARTA FINITA

L'AKD idrolizzato è un materiale ceroso che fonde in acqua calda. In contrapposizione al diacido idrolizzato dell'ASA, che è appiccicoso ed idrofilo, AKD chetone è idrofobico e solo raramente causa problemi per deposito diretto in cartiera. Apparentemente il chetone si mescola con l'AKD ancora reattivo e si accumula sulla superficie dei componenti dell'impasto. Fu trovato che il

contributo del chetone alla idrofobicità del foglio era limitata. Gli esperimenti indicano che in realtà il contributo del chetone è minimo.

La tabella 4 mostra i dati di penetrazione dell'acqua e dopo estrazione con cloroformio di fogli collati con un'emulsione HC.

L'estrazione con cloroformio asporta il 45-60% dell'AKD ritenuto, e uno spettro infrarosso indica che nell'estratto c'è solo chetone.

I dati HST (Hercules Sizing Tester) non cambiano in modo significativo; talvolta addirittura crescono. L'idrolisi alcalina dei fogli (estratti con $CHCI_3$) distrugge completamente l'idrofobicità, suggerendo che l'alto valore di HST nei fogli (solo estratti con $CHCI_3$) era dovuto ai legami estere idrolizzabili.

L'AKD è praticamente il solo collante che sopporta l'attacco di acido citrico e di acido lattico (presente nel latte e nei succhi di frutta). Di conseguenza l'AKD è l'unico collante usato nelle fabbricazioni di cartoni per latte, e di cartoni per liquidi asettici, dove il criterio critico dell'incollaggio è la resistenza del cartone alla cessione. La tabella 5 indica che l'assorbenza laterale di acqua aumenta meno del 10% dopo che l'80% dell'AKD ritenuto è stato rimosso per estrazione.

L'AKD apparentemente reagito ammonta all'0,07% il che è in accordo con gli altri dati.

METODI DI MISURA

6.1 PROVA DI COBB

Questo è il tipo di test più diffuso per verificare il grado di collatura della carta prodotta. Nel COBB si misura la variazione di peso del campione dopo che sia stata versata una quantità di 100 mml d'acqua, per un determinato tempo (generalmente 60 s).

6.2 IL CURRIER TEST

La prova di Currier dipende dalla conducibilità elettrica della carta bagnata contro quella di carta asciutta. L'esemplare è messo su un piatto di metallo e coperto da un disco di feltro sopra il quale è versata dell'acqua distillata. Il piatto di metallo e disco di feltro sono connessi ad una batteria che fornisce 1mA di corrente. Il grado di collatura è misurato nell'unità di tempo che la corrente impiega a raggiungere l'amperaggio dato. Fin quando l'acqua non attraversa lo spessore del foglio, non si ha passaggio di corrente.

Questo metodo ha il vantaggio di una misurazione strumentale oggettiva del grado di collatura. D'altra parte è da tener presente che la conducibilità elettrica è influenzata dalla quantità d'acqua assorbita dal supporto. La procedura per condurre la prova è descritta nel metodo TAPPI 433.

6.3 HST (TEST DI PENETRAZIONE LIQUIDI)

Questo metodo misura la penetrazione dei liquidi all'interno o attraverso la carta, misurando l'effetto che i liquidi hanno sulla luce trasmessa o riflessa dal campione. Il campione è posizionato tra due sfere: una è sospesa orizzontalmente sopra l'altra. La sfera superiore ha un'apertura sul fondo, mentre l'altra è aperta sopra. La luce data da una lampada di tungsteno è diretta, passando attraverso delle lenti e un filtro, verso la sfera che sta in basso. Il filtro provvede a creare una luce monocromatica per eliminare il possibile effetto del colore dal campione. Le fotocellule in queste sfere misurano la riflettanza e la trasmissione della luce. Queste fotocellule sono bilanciate da altre che sono esposte direttamente alla luce attraverso un filtro.

7. ESPERIENZE DELLA CARTIERA FEDRIGONI

1° PROVA

All'interno della cartiera Fedrigoni stabilimento di Verona si è svolta recentemente una prova che fornisce dati sulle caratteristiche diverse tra la carta collata e non.

La prova consiste nella fabbricazione di un tipo di carta (Old mill da 100 gr/m^2), in due fasi. La prima fase consiste nella normale produzione del detto tipo di carta con tutte le caratteristiche che essa richiede da capitolato. In una seconda fase alla normale produzione viene eliminata l'aggiunta dell'agente collante sia in massa che in superficie. Per la collatura in massa si elimina semplicemente la colla, mentre in superficie si mantiene il "bagno" con le normali percentuali di amido e colore.

Le due carte così prodotte che nell'aspetto sono identiche, devono poi essere analizzate in laboratorio che ne evidenzia le caratteristiche tecniche.

Qui di seguito i valori riscontrati nella suddetta prova:

PROVE EFFETUATE	**CARTA COLLATA**	**CARTA SENZA COLLA**
Tipo carta : Old Mill 100 gr/m^2 Spessore 140 μm, ceneri 5%		
GALLEGGIAMENTO ALL'INCHIOSTRO	900 sec. (15 min.)	3 sec.
COBB TEST: Tela	26 gr H_2O	146 gr H_2O
Superficie	23 gr H_2O	134 gr H_2O
POROSITÀ GURLEY	28 sec.	20 sec.
LISCIO BENDSEN :Tela	800 ml aria	700 ml aria
Superficie	800 ml aria	900 ml aria
PICK TEST	14 -16	14 -16
CARICO DI ROTTURA		
Longitudinale	13,1	12,3
Trasversale	6,9	6,5
DOPPIE PIEGHE	160	54
SCOTT TEST	190 LR	210 HR

2° PROVA

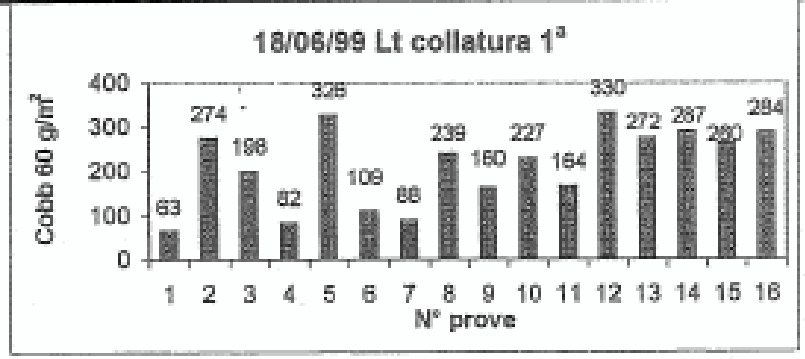
Descrizione: i prodotti denominati A1-A2-B-C si riferiscono a miscele di collanti sintetici a base di alchil chetene dimero (AKD) e di acrilati in dispersione, in rapporti variabili. Tutti gli altri denominati R sono a base di AKD.

Per una migliore comprensione e valutazione dei risultati, bisogna tenere in considerazione che i dosaggi percentuali dei collanti sono stati calcolati sulla base della materia prima attiva in essi contenuta (%AKD).

18/06/99 Cart.Fedrigoni spa stab.Verona prove collatura al formafoglio

PM 3 Impasto alimento tina macc. tipo: Corolla Ivory

N° prova	carbonato	Basoplast	Raisafob	Raisafob	Raisafob	Raisafob	Raisafob	A2	B	C	D	HI-CAT	Nalco	Cobb 60
		860D	7085	7105	5105-15	300	8136D					110	8692	
	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	%	g/m²
1	16	1,5										0,6	0,5	63
2	16		1,5									0,6	0,5	274
3	16			1,5								0,6	0,5	198
4	16				1,5							0,6	0,5	82
5	16					1,5						0,6	0,5	328
6	16						1,5					0,6	0,5	109
7	16							1,5				0,6	0,5	88
8	16								1,5			0,6	0,5	239
9	16									1,5		0,6	0,5	160
10	16										1,5	0,6	0,5	227
11	16	1										0,6	0,5	164
12	16		1									0,6	0,5	330
13	16				1							0,6	0,5	272
14	16						1					0,6	0,5	287
15	16							1				0,6	0,5	280
16	16									1		0,6	0,5	284



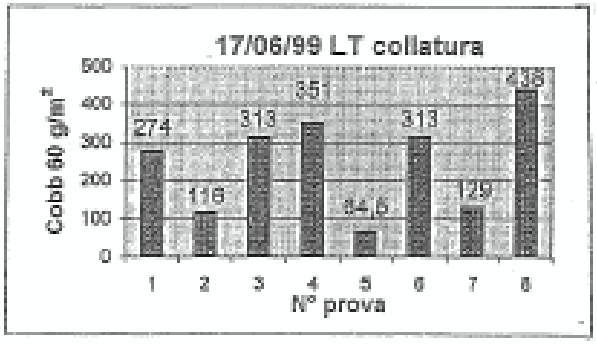
Fedrigoni-Verona L.T.colla 17/08/99

PM3 tipo:corolla / 2,2ton/h 80 g/m^2

dosaggi al pulper :	violetto irgalite BL	250 ml	sol. 1%	carico pulper 2 ton	
	blu irgalite RL	126 ml	sol. 1%		
	caolino slurry 50%	100 lt	(ca. 50kg)		
				forma	
dosaggi in massa :	Carbonato slurry	17 % s/s	tina macc.	t.q.	
	Basoplast 860D	0,45-0,8%	c.l.c.	t.q.	cassetto a livello costante
	amido HI-CAT 110	0,60%	<<c.s.	sol.1%	center screen
	Nalco 8692(anionico)	4000ppm	< c.s.	t.q.	*

dosaggi in size Basoplast 400DS 0,40%
Optiblanc 1 lt / 100 lt carica
amido nativo ossid.

N°	Bas.860D	R.7085	R.7105	R.5105-15	R.300	R.8136D	A1	Cobb60
1	0,45							274
2	1							116
3		1						313
4			1					351
5				1				64,5
6					1			313
7						1		129
8							1	438



100 g impasto tina macchina (scarico raffinatore) contengono 3,21 g di pasta. Il foglio viene di ca. 97 g/m^2

1°	0,49 ml	carbonato
2°	1,44 ml	basoplast 860d sol.1%
3°	1,9 ml	amido cat. Sol 1%
4°	1,28 ml	Nalco8692 sol. 1%

La domanda cationica impasto tina macchina è ca.56-57 potenziale iniziale = -137
sotto tela pm1 pot. Z =+0,1
sotto tela pm3 pot. Z =+0,0

BIBLIOGRAFIA

TAPPI PRESS ..... THE SIZING OF PAPER SECOND EDITION2 (EDITED BY WALTER F. REYNOLDS)

BASF, ERCULES, RAISIO, MARE ..... MATERIALE VARIO

INTERNET ..... MATERIALE VARIO

PROVE EFFETTUATE IN CARTIERA FEDRIGONI