

XVIII corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2010/2011

Sintesi dei lattici: applicazioni nell'industria cartaria

di Hainzl Andrea



Scuola Interregionale
di tecnologia per tecnici Cartari

Istituto Salesiano «San Zeno» - Via Don Minzoni, 50 - 37138 Verona
www.scuolagraphicsanzeno.com - scuolacartaria@sanzeno.org

INDICE

1. Introduzione
2. Definizione: cos'è un lattice?
3. Sintesi dei lattici
4. Caratteristiche generali dei lattici utilizzati come legante nelle patine per l'industria cartaria
5. Tipologie e caratteristiche peculiari dei lattici
6. L'influenza del lattice sulle proprietà della patina umida e della carta patinata
 - 6.1. La struttura della patina
 - 6.2. Le proprietà colloidali dei lattici e le interazioni tra i diversi componenti della patina
 - 6.3. Influenza del lattice sulle proprietà reologiche delle patine
 - 6.4. Dipendenza delle proprietà superficiali della patina dal rapporto stirene/butadiene nei lattici SB
 - 6.5. Lattici e proprietà viscoelastiche della patina consolidata
 - 6.6. Influenza delle proprietà del lattice sul potere legante
 - 6.7. Influenza delle proprietà del lattice sul lucido superficiale
7. Effetto delle proprietà del lattice sulla stampabilità
 - 7.1. Lucido di stampa
 - 7.2. Ricettività dell'inchiostro
 - 7.3. Velocità di assorbimento dell'inchiostro (ink set)
 - 7.4. resistenza al blistering nella stampa rotooffset
 - 7.5. stampa rotocalco
8. Conclusioni
9. Bibliografia

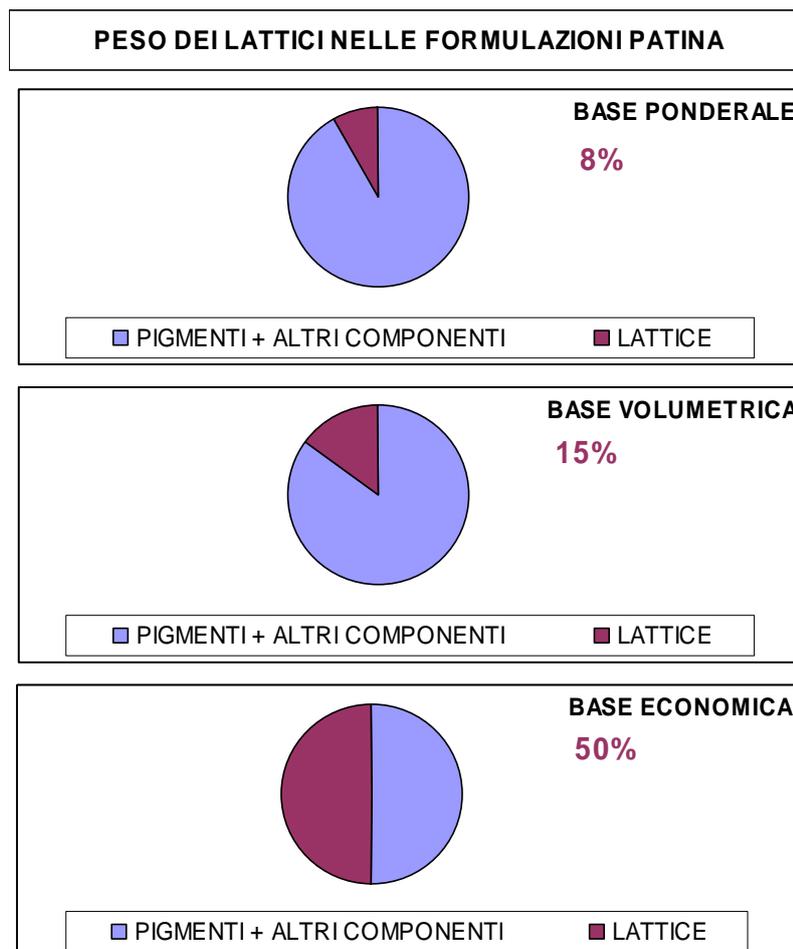
1. INTRODUZIONE

Senza soffermarsi in dettaglio sulla tecnologia alla base della formulazioni delle dispersioni utilizzate nella patinatura della carta, questo breve elaborato vuole soffermarsi su uno dei componenti di maggior interesse delle patine: **il lattice**.

Il lattice costituisce, assieme ai leganti di origine naturale amido-derivati, il collante delle patine, svolgendo una triplice azione:

- legare il film di patina al substrato (supporto fibroso o superficie prepatinata);
- legare tra loro le particelle minerali disperse (pigmenti)
- regolare la microporosità superficiale del film di patina e le interazioni con l'inchiostro e l'acqua di bagnatura (off-set) nei processi di stampa.

L'ottimizzazione dell'impiego dei lattici nelle patine ha da sempre attirato l'attenzione dei tecnologi cartai, in quanto, pur costituendo in genere meno del 10% della formulazione patina in termini ponderali, il lattice occupa un ruolo fondamentale nel bilancio economico delle patine, contribuendo al 50% circa del costo globale della formulazione.



Gran parte delle caratteristiche delle patine “umide”, nelle fasi che ne precedono il consolidamento sul supporto fibroso, dipendono poi dalla frazione volumetrica del lattice nelle patine, compresa tra il 10 ed il 20% sul totale della formulazione.

Come analizzato di seguito, la scelta della tipologia e della quantità di lattice ha un’influenza fondamentale sulla maggior parte delle caratteristiche chimico-fisiche del film di patina applicato, contribuendo al successo o al fallimento sul mercato della carta patinata prodotta.

2. DEFINIZIONE: COS'E' UN LATTICE?

I lattici utilizzati nell'industria cartaria rientrano nella famiglia dei leganti sintetici.

Il termine "lattice sintetico" definisce generalmente l'emulsione acquosa di un materiale plastico o di una gomma sintetica, ottenuta tramite polimerizzazione ed utilizzata specificatamente nell'industria delle vernici e dei trattamenti superficiali come adesivo.

Si tratta quindi di una dispersione colloidale di particelle polimeriche sintetiche, le cui dimensioni possono variare tra 10nm (0.01 μ m) e 1000nm (1 μ m).

Nel settore specifico dei leganti per patina utilizzati nell'industria cartaria, i lattici sono dispersioni acquose stabilizzate di particelle colloidali di polimeri aventi varia natura chimica, di dimensioni comprese in un intervallo piuttosto ristretto, tra 50nm e 300nm. In genere i lattici per le patine sono dispersioni mono-disperse, aventi cioè una banda di distribuzione particellare molto stretta attorno al valore dimensionale medio.

Data l'elevatissima superficie specifica, la frazione massica delle particelle polimeriche in dispersione non supera in genere il 55%. Concentrazioni superiori porterebbero a fluidi estremamente viscosi ed instabili, con tendenza alla formazione di coaguli e pelli in superficie, associata ad una scarsa resistenza meccanica della dispersione.

La maggior parte dei lattici vengono approvvigionati in cartiera al 50% di solidi, sotto forma di fluidi pseudoplastici a bassa viscosità (V. Brookfield a 100 rpm compresa tra 50-150 mPas), agevolmente pompabili e trasferibili.

Data l'elevata percentuale di disperdenti e tensioattivi utilizzati nelle fasi di sintesi e di stabilizzazione delle particelle disperse, i lattici hanno una spiccata tendenza alla formazione di schiuma. Per questo motivo, i serbatoi di stoccaggio dei lattici non prevedono in genere ricircoli o agitazione.

3. SINTESI DEI LATTICI

I lattici vengono prodotti tramite un processo di polimerizzazione in emulsione (“*emulsion polymerization*”). Sebbene si possa ipotizzare che il processo di polimerizzazione dei lattici avvenga nelle gocce di monomero disperse nella fase continua acquosa, questa interpretazione del fenomeno non è del tutto corretta.

La polimerizzazione in emulsione è un complesso processo eterogeneo, in cui le quattro fasi tipiche delle reazioni di polimerizzazione radicalica (iniziatazione, propagazione, terminazione e trasferimento) possono prendere vita in tre posizioni differenti: nella fase acquosa, sulla superficie delle particelle in via di formazione e crescita e, infine, all'interno delle stesse particelle.

In funzione della tecnica usata per l'aggiunta dei monomeri, la sintesi può essere condotta a batch, semibatch (o semicontinuo) oppure in continuo.

Concentrando l'attenzione sul processo di polimerizzazione batch, questo può essere suddiviso in tre intervalli distinti:

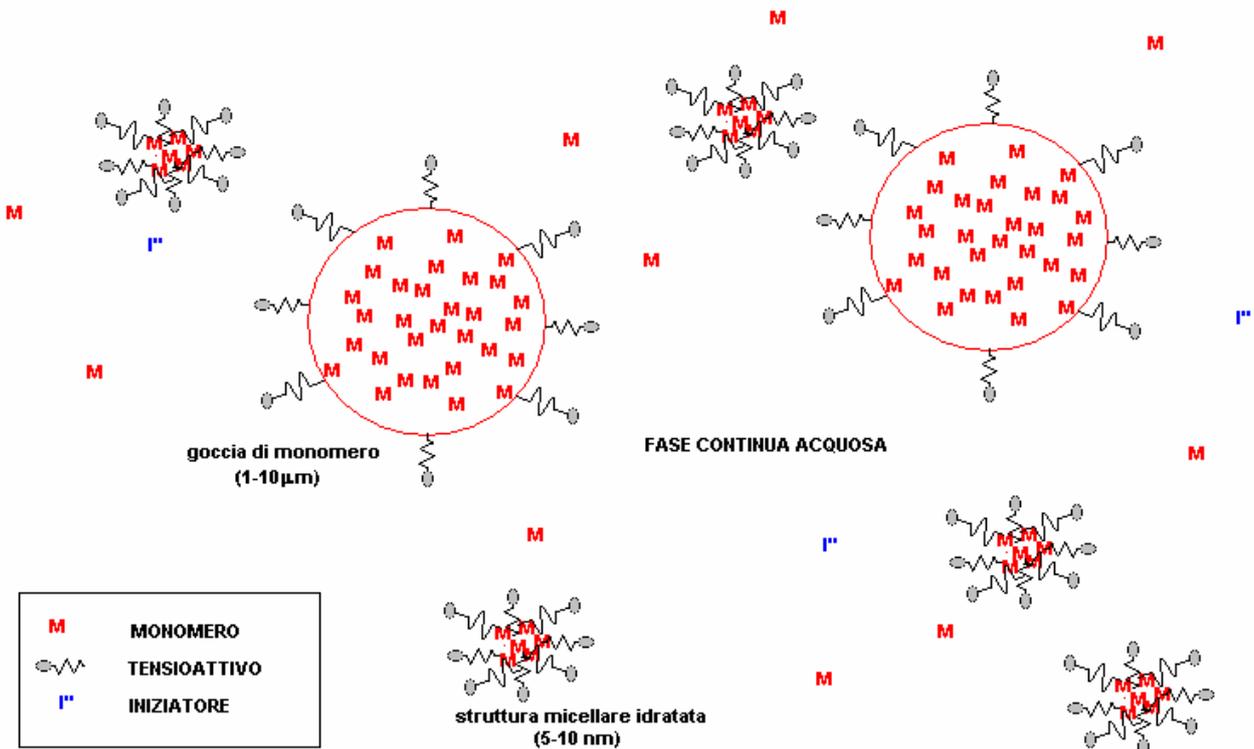
- nucleazione delle particelle (formazione dei “semi” per la polimerizzazione);
- fase a concentrazione dei monomeri costante - velocità di polimerizzazione costante;
- fase di riduzione della concentrazione dei monomeri – effetto gel.

Nella prima fase, i “semi” delle particelle polimeriche possono essere generati attraverso due meccanismi:

- nucleazione micellare,
- nucleazione in fase omogenea.

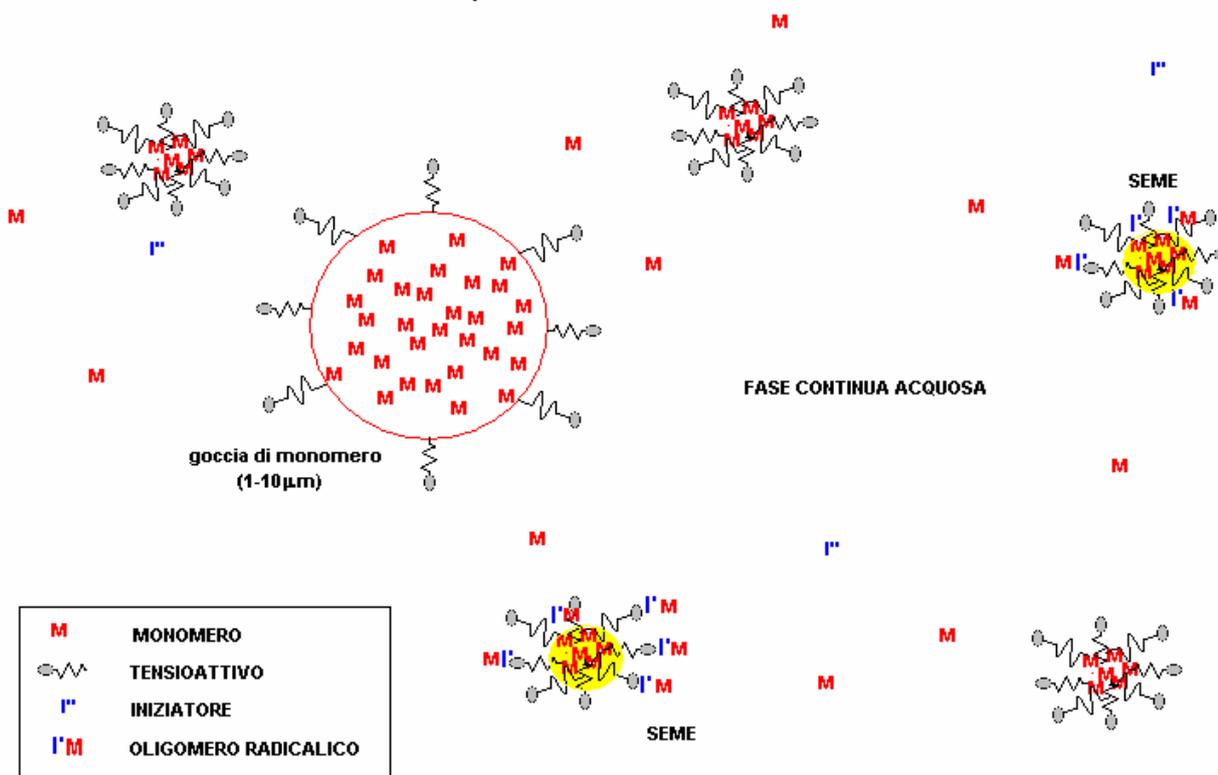
Nel caso di polimerizzazione in emulsione di monomeri aventi solubilità in acqua relativamente limitata, in presenza di tensioattivi che portano alla formazione di strutture micellari, al di sopra della concentrazione micellare critica (CMC), il monomero è presente in tre fasi: in larghe gocce (1-10 μ m) di monomero in emulsione, in micelle di monomero rigonfie e in soluzione nella fase continua acquosa (**vedi figura 1**).

FIGURA 1 - condizioni precedenti alla polimerizzazione



Il processo di polimerizzazione ha inizio nel momento in cui i radicali generati dalla decomposizione di un iniziatore solubile in acqua reagiscono con le molecole di monomero disciolte nella fase continua, diventando oligomeri radicalici ad alta reattività superficiale; questi sono assorbiti all'interno delle micelle di monomero idratate e fungono da centri di nucleazione per la formazione di nuove particelle. Le micelle di monomero che catturano gli oligomeri radicalici diventano quindi “semi” per la polimerizzazione, mentre le restanti micelle idratate sono destinate a perdere i tensioattivi superficiali e a dissolversi al crescere dell'area superficiale dei semi, in rapido sviluppo. **La fase I è rappresentata in figura 2.** Questa fase ha termine non appena scompare l'ultima micella di monomero non attivata, con il completamento della nucleazione particellare. In questa fase si ha la nascita di tutti i “semi” per la successiva polimerizzazione. Questo processo di formazione delle particelle è noto come “**nucleazione micellare**”.

FIGURA 2 - fase 1: formazione dei semi di polimerizzazione

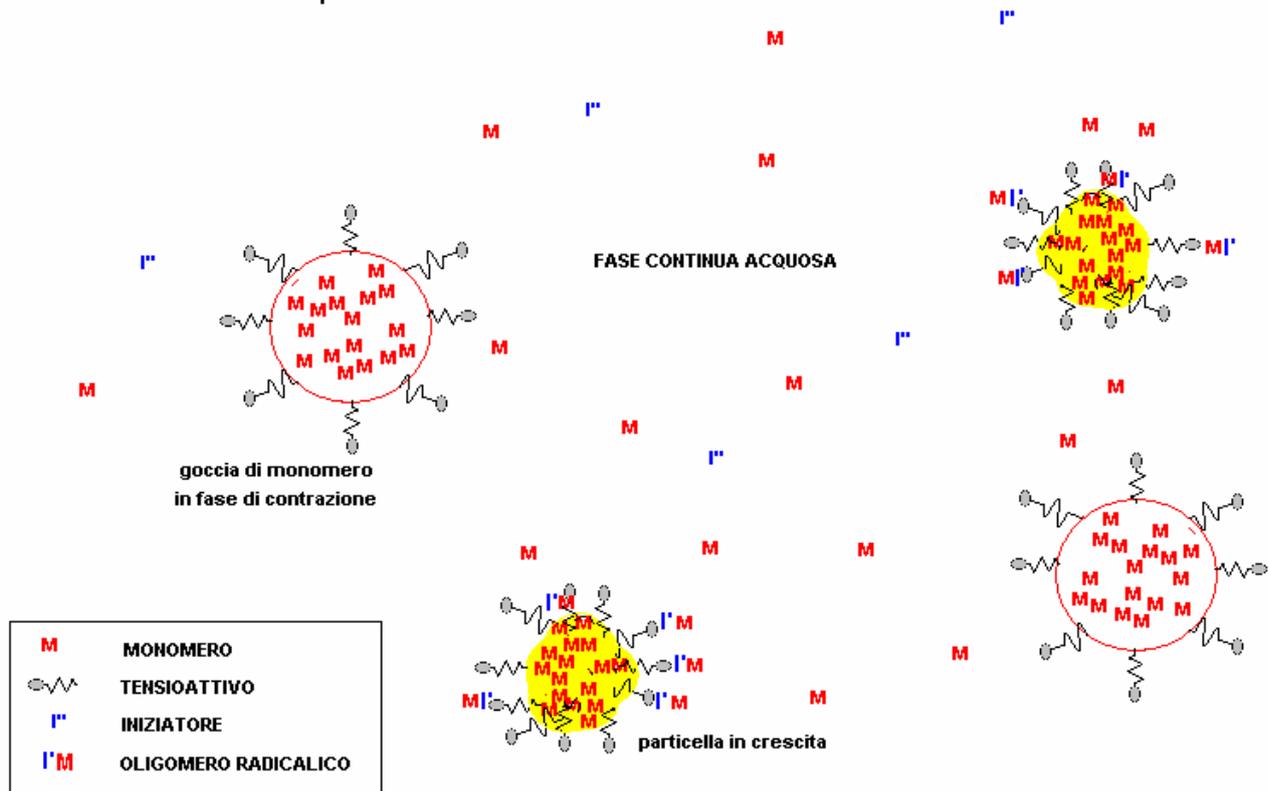


Nel caso di polimerizzazione di monomeri aventi solubilità in acqua relativamente elevata, senza la creazione di micelle in emulsione, gli oligomeri radicalici disciolti in acqua, formati nella fase continua, crescono fino a raggiungere dimensioni critiche, per poi precipitare dando vita ai “semi” di nucleazione primari, o, in alternativa, vengono catturati da particelle preesistenti in crescita. In letteratura, questo processo di formazione delle particelle viene chiamato **“nucleazione in fase omogenea”**. In questo processo, i tensioattivi hanno il ruolo di stabilizzare i “semi” polimerici preesistenti. Il processo di formazione di semi procede finché tutti gli oligomeri radicalici formati non siano catturati dalle particelle preesistenti, così che non si abbia la nascita di nuove particelle.

Nella maggior parte delle polimerizzazioni in emulsione, si assiste ad entrambi i fenomeni sopra descritti; la predominanza di uno sull'altro dipende non soltanto dal grado di solubilità dei monomeri, ma anche dalla quantità di tensioattivi presenti e dal valore relativo di CMC. Ad esempio, il processo di polimerizzazione in emulsione di stirene, in presenza di tensioattivi con formazione di micelle al di sopra della loro CMC, è un classico caso di nucleazione micellare, tuttavia, in caso di limitato dosaggio di tensioattivi, al di sotto della CMC, la polimerizzazione dipende interamente da fenomeni di nucleazione in fase omogenea.

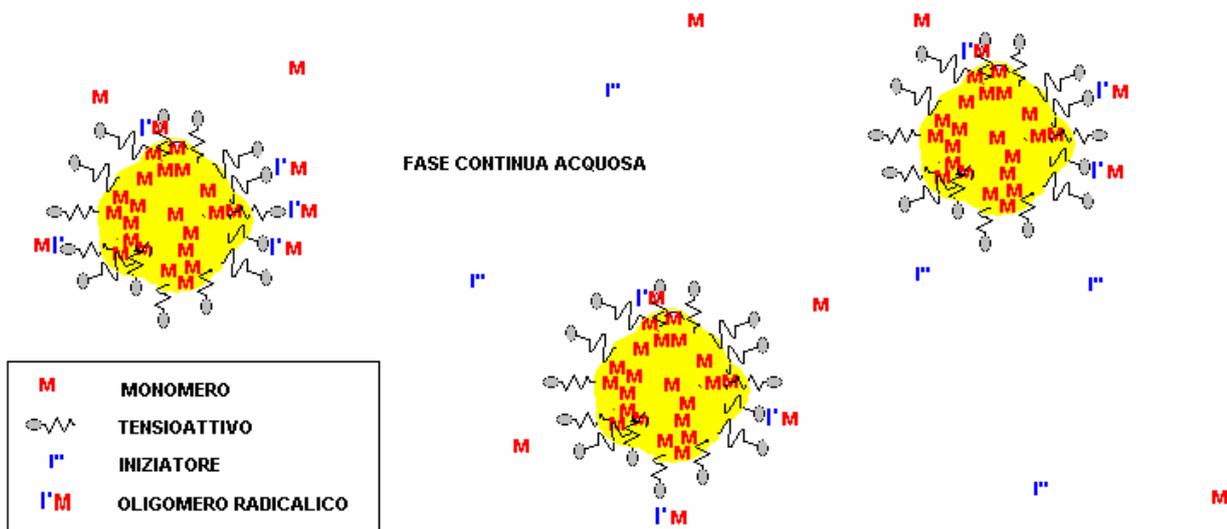
Durante il secondo intervallo, la velocità di polimerizzazione si mantiene pressoché costante a causa della continua diffusione di molecole dalle gocce di monomero verso le particelle polimeriche in crescita, attraverso la fase acquosa; qui il numero di radicali per particella è approssimativamente costante. Questo processo continua fino a che tutte le gocce di monomero sono esaurite, **come evidenziato in figura 3**.

FIGURA 3 - fase 2: velocità di polimerizzazione costante



Durante il terzo intervallo, la concentrazione di monomeri diminuisce e le reazioni di terminazione subiscono un rallentamento in virtù dell'incremento di viscosità della dispersione derivante dal processo di polimerizzazione. Di conseguenza, il numero di radicali per ogni particella aumenta e la reazione di polimerizzazione subisce un'accelerazione malgrado la ridotta concentrazione di monomero. Questo fenomeno è noto come “effetto Trommsdorf” o “effetto gel”. **Questa fase è rappresentata in figura 4**.

FIGURA 4 - fase 3: effetto gel



La polimerizzazione in emulsione può avvenire tramite l'aggiunta di semi esterni; in questo caso, lattici costituiti da particelle superficialmente attive di piccole dimensioni (semi) vengono preparati separatamente ed utilizzati in sostituzione dei semi formati “*in situ*” durante la prima fase del processo. Questa tecnica è vantaggiosa in termini di controllo della dimensione media e distribuzione particellare del lattice.

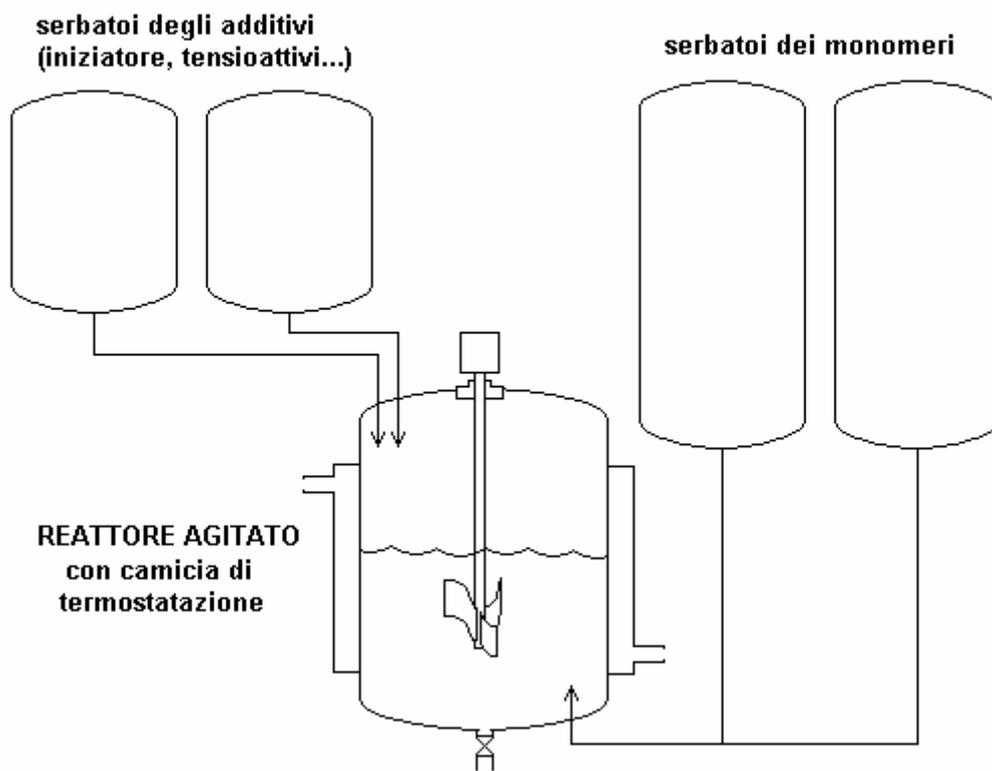
Come già menzionato, la polimerizzazione può essere condotta anche in semi-batch o in continuo.

Nei processi semi-batch, il monomero viene aggiunto con continuità durante un fissato intervallo di tempo, oppure secondo una rampa incrementale di dosaggio fino alla terminazione della reazione.

Nella polimerizzazione in emulsione condotta in continuo, tutti i componenti sono addizionati con continuità nel reattore di sintesi ed il lattice, parzialmente o completamente convertito, viene continuamente rimosso dal sistema.

In figura 5 è rappresentata la tipica configurazione impiantistica di un reattore di sintesi, in cui, data la natura esotermica del processo di polimerizzazione, deve essere previsto un adeguato sistema di raffreddamento. I lattici in uscita dal reattore vengono alimentati in un'unità di strippaggio a vapore per la rimozione dei monomeri residui che non hanno reagito, quindi in serbatoi di miscela per eventuali aggiustamenti comparativi e, in fine, in serbatoi di stoccaggio.

FIGURA 5 - configurazione tipica di un reattore di polimerizzazione batch



4. CARATTERISTICHE GENERALI DEI LATTICI UTILIZZATI COME LEGANTE NELLE PATINE PER L'INDUSTRIA CARTARIA

I lattici hanno apparenza visiva biancastra, in virtù dello *scattering* operato dalle particelle in dispersione. Lo scattering della luce avviene a causa della differenza esistente tra gli indici di rifrazione dell'acqua ($n = 1.33$) e delle particelle polimeriche ($n = 1.4-1.6$); l'efficienza del fenomeno diffusivo dipende dalla concentrazione delle particelle disperse e dalla distribuzione dimensionale: lattici a basso tenore di solidi possono apparire meno bianchi, quasi trasparenti; lattici costituiti da particelle molto piccole possono apparire traslucenti ($<50\mu\text{m}$). Con il crescere delle dimensioni particellari, i lattici possono apparire leggermente blu, gialli o, in taluni casi, rossastri. Non sono rari i casi di aspetto iridescente; questo accade quando le particelle monodisperse di un lattice si aggregano formando strutture ordinate che portano alla diffrazione della luce visibile, separando le diverse lunghezze d'onda: ne consegue la formazione di “arcobaleni”.

In aggiunta alle proprietà ottiche, i lattici vengono generalmente caratterizzati sulla base di:

- percentuale solidi (secco %);
- pH;
- composizione;
- distribuzione dimensionale delle particelle (PSD);
- temperatura di transizione vetrosa (T_g);
- temperatura minima di formazione di film (MFFT).

Per le applicazioni nel settore cartario, è spesso necessario introdurre ulteriori caratterizzazioni, nell'intento di correlare le proprietà delle patine umide e del film di patina consolidato applicato sul supporto fibroso con le proprietà intrinseche del legante polimerico. Queste proprietà aggiuntive del lattice includono:

- proprietà colloidali (carica superficiale delle particelle e mobilità elettroforetica);
- tensione superficiale;
- proprietà reologiche;
- proprietà molecolari del polimero (peso molecolare PM, densità di reticolazione, - percentuale e grado di rigonfiamento del gel);
- proprietà meccaniche del film formato (modulo elastico di Young E in campo lineare, carico di snervamento e rottura, percentuale di elongazione allo snervamento e alla rottura);
- proprietà termiche e viscoelastiche.

5. TIPOLOGIE E CARATTERISTICHE PECULIARI DEI LATTICI

È possibile suddividere genericamente i lattici in tre famiglie:

- LATTICI STIRENE-BUTADIENE (SB)
- LATTICI STIRENE-N-BUTIL ACRILATO (SA)
- LATTICI POLIVINIL ACETATO (PVAc)

I lattici SB sono estensivamente i più utilizzati a livello mondiale; i lattici SA vengono utilizzati principalmente in Europa, mentre i lattici PVAc trovano impiego soprattutto in Nord America.

I lattici della prima famiglia (SB) sono costituiti da copolimeri modificati di stirene (monomero rigido) e butadiene (monomero morbido) in proporzioni variabili tra 40/60 e 80/20. La loro temperatura di transizione vetrosa può spaziare tra -25°C e $+50^{\circ}\text{C}$.

I lattici appartenenti alla seconda famiglia (SA) sono formati da copolimeri modificati di stirene (monomero rigido) e n-butil acrilato (monomero morbido) in rapporto variabile tra 40/60 e 60/40, T_g compresa tra -10°C e $+40^{\circ}\text{C}$.

I lattici PVAc sono per lo più costituiti da omopolimeri. I polimeri di polivinil acetato hanno temperatura di transizione vetrosa prossima ai $+30^{\circ}\text{C}$, tuttavia, malgrado l'alta rigidità del polimero costituente, i lattici PVAc in dispersione acquosa hanno T_g attorno ai $+13^{\circ}\text{C}$, portando alla formazione di film anche a temperatura ambiente.

In tutte le famiglie di lattici possono essere introdotte variazioni consistenti nella composizione, nei gruppi funzionali, nella struttura molecolare, nella dimensione particellare, ecc... Esistono ad esempio in commercio lattici SB e SA aventi basso, medio ed alto livello di carbossilazione per conferire caratteristiche uniche di stabilità meccanica o potere legante. Al fine di incrementare la polarità del lattice, e modificare i fattori energetici superficiali (tensione superficiale), nella sintesi dei copolimeri che costituiscono molti lattici SB e SA vengono poi introdotti monomeri quali acrilonitrile (VCN) e metil-metacrilato (MMA), spesso in combinazione tra loro o assieme a diversi altri monomeri funzionali.

All'interno delle tre famiglie di lattici individuate, i lattici SB e SA, pur manifestando alcune differenze nelle caratteristiche chimico-fisiche, hanno prestazioni paragonabili nelle patine.

I lattici PVAc, al contrario, si discostano nettamente dagli SB e SA in termini di prestazioni.

I lattici PVAc, come già menzionato, sono in genere omopolimeri, ma possono anche essere formulati come lattici vinil-acrilici, ovvero copolimeri PVAc con etil acrilato o n-butil

acrilato, oppure come co-polimeri PVAc-etilene. Presentano solitamente livelli molto bassi di carbossilazione.

I lattici PVAc, in tutte le loro varianti, sono non soltanto fortemente polari ed affini all'acqua, ma tendono ad idrolizzare producendo alcoli polivinilici, soprattutto nell'area interfacciale sulla superficie delle particelle, incrementando il carattere idrofilo. Per questa ragione, hanno una spiccata tendenza a rigonfiare in acqua, subendo una modifica delle proprietà superficiali. I lattici PVAc hanno proprietà uniche qualora raffrontati con gli SB e SA: danno un contributo rilevante alla viscosità delle patine a causa della tendenza all'idrolisi e portano a strutture consolidate fortemente porose. Tuttavia, in virtù del forte contributo alle proprietà reologiche delle patine (aumentano la viscosità sia a basse velocità di deformazione, sia sotto lama, portando a dispersioni dilatanti), il loro impiego è necessariamente limitato alle applicazioni a basso livello di solidi, limitazione consistente, non valida per i lattici SB e SA.

In aggiunta al differente chimismo, i lattici SB, SA e PVAc si distinguono anche nell'architettura molecolare: i copolimeri SB, grazie alla presenza di due doppi legami nel butadiene, presentano un certo grado di reticolazione (*cross-linking*), al contrario dei lattici SA e PVAc che, salvo modifiche intenzionali, sono costituiti da catene lineari. La reticolazione rende insolubili le catene polimeriche. Data la tendenza alla reticolazione, i lattici SB possono essere caratterizzati in termini di percentuale di gel, grado di rigonfiamento del gel e peso molecolare della frazione solubile in solvente. I lattici SA e PVAc, solubili con gli appropriati solventi, possono essere caratterizzati interamente in termini di distribuzione dei pesi molecolari. In presenza di reticolazioni indotte, anche i lattici SA e PVAc dovranno prevedere l'isolamento della frazione gel reticolata per una corretta caratterizzazione.

Le differenze descritte nel chimismo, nella struttura e nelle interazioni portano a giustificare le differenze che si osservano nelle proprietà delle patine formulate con le tre famiglie di lattici. Nella tabella seguente vengono riassunte le principali caratteristiche dei leganti analizzati e delle prestazioni osservate in patina.

TIPO DI LATTICE	CHIMISMO E STRUTTURA	CO-MONOMERI MINORI	MODIFICATORI	PROPRIETA' DELLA PATINA
SB	Copolimero stirene-butadiene reticolato	Acrilonitrile metil-metacrilato	Acidi vinilici idrossi-etil acrilato acrilammide	Alto potere legante Buona macchinabilità ad alti solidi Alto lucido superficiale Alto lucido inchiostro
SA	Copolimero stirene-n-butil acrilato	Acrilonitrile metil-metacrilato	Acidi vinilici idrossi-etil acrilato acrilammide	Buona macchinabilità ad alti solidi Alto lucido superficiale Alto lucido inchiostro Alta resistenza alla luce
PVAc	Omopolimero vinil-acetato lineare	Etil o butil-acrilato etilene	Acidi vinilici	Alta resistenza al blistering Ottima copertura fibre Alta porosità superficiale

6. L'INFLUENZA DEL LATTICE SULLE PROPRIETA' DELLA PATINA UMIDA E DELLA CARTA PATINATA

6.1 LA STRUTTURA DELLA PATINA

Le patine utilizzate nell'industria cartaria sono formulazione ad altissima concentrazione di pigmenti, fortemente porose. In termini di rapporto di concentrazione volumetrica, i pigmenti minerali raggiungono nelle patine applicate sulla carta valori compresi tra il 60% (equivalente a circa 80% in peso) ed il 90% (equivalente ad un valore ponderale del 95%). I pigmenti, a prescindere dalla loro natura, si trovano quindi decisamente al di sopra della loro concentrazione volumetrica critica (CPVC – *critical pigments volume concentration*), definita come la concentrazione limite al di sopra della quale il legante non è più in grado di riempire completamente i vuoti interstiziali nella dispersione di pigmenti ed appaiono porosità aperte nel film di patina consolidato. In genere, considerando la composizione tipica delle patine per la carta, il valore di CPVC può variare tra 50 e 55% (70-75% su base ponderale). Al di sopra della CPVC, proprietà ottiche quali l'opacità, il grado di bianco ed il lucido superficiale aumentano all'aumentare della concentrazione dei pigmenti, ovvero al diminuire della quantità di legante presente nella patina. L'incremento di opacità e grado di bianco sono una diretta conseguenza dell'aumento di porosità superficiale associato alla riduzione di legante, quindi dei fenomeni di diffusione e rifrazione (*light scattering*). Non è tuttavia del tutto chiara la natura del legame tra la riflettanza superficiale (grado di lucido) ed il quantitativo di lattice, inversamente proporzionali al di sopra del CPVC.

Va comunque sottolineato che l'analisi delle proprietà delle patine consolidate non può prescindere dallo studio della porosità nella struttura composta pigmenti-legante-aria che si viene a creare al di sopra della CPVC.

6.2 LE PROPRIETA' COLLOIDALI DEI LATTICI E LE INTERAZIONI TRA I DIVERSI COMPONENTI DELLA PATINA

I lattici carbossilati fecero il loro ingresso nell'industria cartaria all'inizio degli anni '60, ricoprendo nel tempo un ruolo via via sempre più rilevante come leganti sintetici nelle patine.

I lattici SB e SA carbossilati, oltre ad essere perfettamente compatibili con i diversi

pigmenti e leganti di origine naturale in uso, ne incrementano anche la stabilità colloidale complessiva quando miscelati nella formulazione patina.

I lattici polivinil-acetati (PVAc) sono molto stabili come tali, ma, analogamente all'alcool polivinilico, interagiscono con le particelle di caolino attraverso la formazione di ponti idrogeno tra i gruppi alcolici presenti sulla superficie delle particelle di lattice ed i gruppi silanici sulle facce dei cristalli di caolinite. A causa di queste interazioni, la viscosità di formulazioni contenenti lattici PVAc e caolino è decisamente superiore rispetto a quella di patine contenenti lattici carbossilati. Queste interazioni tra pigmenti e legante nella formulazione patina portano alla formazione di strutture consolidate molto aperte e porose. Di fatto, la reologia, la concentrazione al punto di immobilizzazione, il galleggiamento della patina, la copertura del supporto fibroso, la struttura, il grado di bianco, l'opacità, il lucido e molte altre caratteristiche superficiali della carta patinata sono fortemente influenzate sia dalle proprietà colloidali delle particelle di lattice, sia dalle interazioni tra il lattice, i pigmenti e tutti gli altri additivi, come coleganti e addensanti, addizionati alla formulazione patina. Per questa ragione, il controllo delle proprietà colloidali dei componenti e delle loro interazioni colloidali nella patina assume un ruolo determinante nell'ingegnerizzazione delle proprietà finali della carta patinata e nel garantire condizioni di macchinabilità adeguate in tutte le fasi del processo di patinatura.

La destabilizzazione controllata della formulazione o la formazione di una sovrastruttura nella patina umida attraverso l'impiego di elettroliti o flocculanti polimerici altera le proprietà reologiche, ma può portare ad un superiore livello di copertura delle fibre, con valori di lisciatura più spinti, e a strutture consolidate più porose e voluminose.

L'effetto degli elettroliti su copertura e lisciatura superficiali deve essere posto in relazione con il livello di solidi al punto di immobilizzazione e con la penetrazione della patina nel supporto; se i solidi della formulazione patina in oggetto sono prossimi ai solidi all'immobilizzazione, la patina porterà ad un'ottima copertura delle fibre e ad una superficie molto liscia. Questo semplice concetto è applicabile anche nel caso in cui si operi con patine ad alto secco. Qualora i solidi all'immobilizzazione ed i solidi della formulazione in corso di applicazione vengano incrementati contemporaneamente mantenendo minore possibile la differenza tra i due, la patinatura porterà a buone coperture e lisciate superficiali. Basandosi su quanto sopra espresso, a livello industriale sono state sviluppate due strategie al fine di ottenere il livello di copertura desiderato: l'utilizzo di formulazioni a basso secco con un valore di solidi al punto di immobilizzazione basso qualora venga richiesta l'applicazione di un quantitativo esiguo di patina (*LWC*) e, per contro, l'impiego di patine ad alto secco, con alti solidi all'immobilizzazione per l'applicazione di elevati quantitativi di patina su carte di pregio. Queste due tecnologie si trovano ad affrontare problemi di natura differente: l'applicazione “a basso secco” per grammature leggere va alla

ricerca del modo ottimale per ridurre il valore di solidi all'immobilizzazione, per contro, l'applicazione “ad alto secco” si trova ad affrontare problematiche di controllo delle proprietà reologiche e di macchinabilità legato agli alti solidi di esercizio. Tuttavia, entrambe le tematiche sono strettamente legate alle proprietà colloidali dei componenti delle patine e alle loro mutue interazioni.

6.3 INFLUENZA DEL LATTICE SULLE PROPRIETA' REOLOGICHE DELLE PATINE

Le proprietà reologiche delle patine sono influenzate dalle proprietà chimico-fisiche e colloidali dei lattici utilizzati; tra queste emergono la stabilità colloidale, la dimensione media e la distribuzione dimensionale delle particelle (*PSD*), la presenza di gruppi funzionali sulla superficie delle particelle e la loro densità, il pH, le proprietà elastiche e la deformabilità delle singole particelle.

Tra le diverse caratteristiche su cui è possibile agire, si può efficacemente ottenere un miglioramento della macchinabilità (*runnability*) nelle patinatrici a lama, con riduzione dello sviluppo di sforzi normali sotto lama e del valore di viscosità ad elevate velocità di deformazione:

- aumentando la stabilità colloidale del lattice;
- diminuendo la dimensione particellare del lattice;
- aumentando la frazione di particelle di piccole dimensioni in lattici a PSD bimodale;
- incrementando il grado di carbossilazione e pH del lattice.

I lattici sono fluidi aventi, generalmente, viscosità medio-basse, con comportamento lievemente pseudo-plastico o, al più, newtoniano. Addizionati alla formulazione patina, possono ridurre, incrementare o non modificare il livello di viscosità a basse velocità di deformazione (*low shear viscosity* $\eta_{L.S.}$) in funzione delle interazioni che si vengono a creare tra le particelle di lattice e gli altri componenti della patina.

Usualmente, la $\eta_{L.S.}$ viene principalmente influenzata dalla scelta degli addensanti e co-leganti; la scelta dei lattici ha un'incidenza decisamente meno rilevante sul comportamento della patina in condizioni di flusso blando. I lattici hanno poi un'influenza poco marcata sulle proprietà viscoelastiche (G' e δ) delle patine umide, riducendone in genere il modulo elastico (*storage modulus* G') per dosaggi crescenti.

In merito al comportamento sotto lama, l'aggiunta di lattice riduce solitamente la viscosità ad alte velocità di deformazione (*high shear viscosity* $\eta_{H.S.}$). I lattici tendono a ridurre la tendenza delle patine al comportamento pseudo-plastico e dilatante, rendendole più

newtoniane. L'addizione di lattice amplia generalmente la curva di distribuzione dimensionale delle particelle che costituiscono la dispersione della patina, andando a colmare la lacuna di ultra-fini nella distribuzione. Le piccole particelle di lattice vanno a riempire i vuoti interstiziali tra le particelle dei pigmenti, di dimensioni nettamente superiori, agendo in un certo qual modo da lubrificanti, come le sfere di un cuscinetto. Questo comportamento è stato analizzato tramite simulazioni al computer sul movimento di particelle sotto sforzo e confermato dalla pratica industriale quotidiana. La $\eta_{H.S.}$ delle patine è determinata dalla capacità delle particelle di impaccarsi durante il moto; in questo ambito giocano quindi un ruolo fondamentale la scelta dei pigmenti e dei lattici, anche se non deve essere sottovalutato l'importante contributo degli addensanti sulle proprietà reologiche sotto lama.

Tra le caratteristiche dei lattici, la più influente sulle proprietà di flusso delle patine è la dimensione particellare: riducendola si ottiene una sostanziale diminuzione della viscosità ad alti sforzi di taglio $\eta_{H.S.}$ della patina; questo porta a consistenti benefici sulla macchinabilità del processo di patinatura, con riduzione del carico lama necessario all'ottenimento dell'applicazione patina desiderata. Un analogo risultato è ottenibile ampliando la curva di distribuzione dimensionale.

Considerando ora il comportamento a basse velocità di deformazione, contrariamente a quanto si osserva sotto lama, una riduzione nella dimensione delle particelle porta ad un incremento di $\eta_{L.S.}$ in virtù dell'aumento dell'area specifica superficiale (inversamente proporzionale al raggio) e, di conseguenza, delle interazioni elettrostatiche tra i diversi componenti della formulazione che hanno luogo sulla superficie delle particelle stesse. Va qui osservato che l'entità di queste interazioni risulta fortemente influenzata dalla scelta degli altri componenti della formulazione: l'effetto del lattice su $\eta_{L.S.}$ non è quindi univocamente determinato.

Altro parametro importante per la comprensione dell'influenza del lattice sul comportamento reologico delle patine è il grado di carbossilazione. La viscosità a basse e ad alte velocità di deformazione ($\eta_{L.S.}$ e $\eta_{H.S.}$) aumentano al crescere del grado di carbossilazione superficiale; analogamente, i gruppi carbossile aumentano la stabilità meccanica ed il potere legante del lattice. La scelta del grado di carbossilazione deve quindi essere determinata dal corretto bilanciamento tra le proprietà reologiche della patina e le prestazioni del lattice.

6.4 DIPENDENZA DELLE PROPRIETA' SUPERFICIALI DELLA PATINA DAL RAPPORTO STIRENE/BUTADIENE NEI LATTICI SB

Prendendo in considerazione lattici SB, si osserva che all'aumentare della frazione di butadiene, ovvero, genericamente, al diminuire della T_g , si osservano:

- un incremento nel galleggiamento dell'inchiostro (in laboratorio, si assiste ad una riduzione nella velocità di penetrazione di solventi come lo xilene);
- una riduzione consistente nello sviluppo di lucido superficiale (vedi trattazione di seguito);
- un punto di massimo nella resistenza a secco per T_g comprese tra 0 e 20 °C, corrispondenti a frazioni S/B variabili tra 1.2 e 1.5.
- un incremento nella resistenza ad umido.

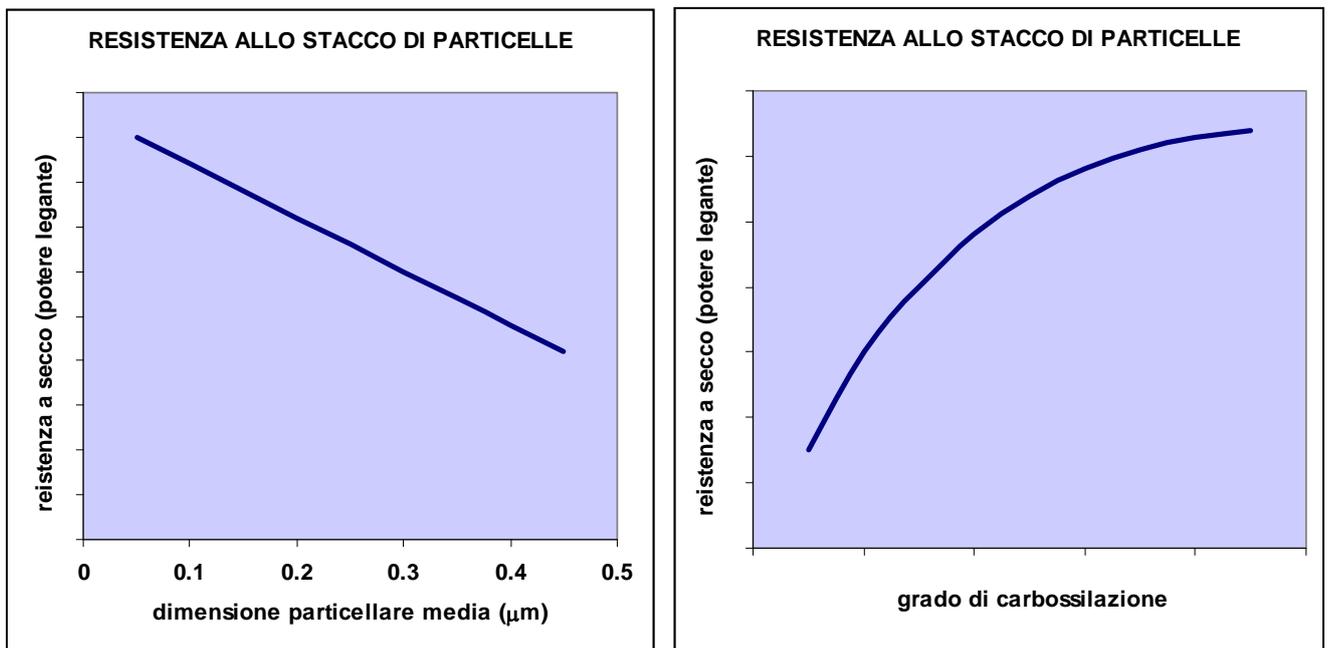
6.5 LATTICI E PROPRIETA' VISCOELASTICHE DELLA PATINA CONSOLIDATA

Le proprietà viscoelastiche delle patine sono direttamente dipendenti dalle caratteristiche dei lattici polimerici utilizzati come leganti e, in ugual misura, dalla struttura pigmenti-lattici-aria della patina consolidata. Al di sotto della temperatura di transizione vetrosa del lattice, il modulo elastico G' (*storage modulus*) è fondamentalmente funzione della porosità del film; al contrario, quando si supera la T_g del legante, G' acquisisce una doppia dipendenza da modulo elastico e dal quantitativo di lattice presente nella patina consolidata e, come nel caso di $T < T_g$, dalla struttura solidi-aria del film.

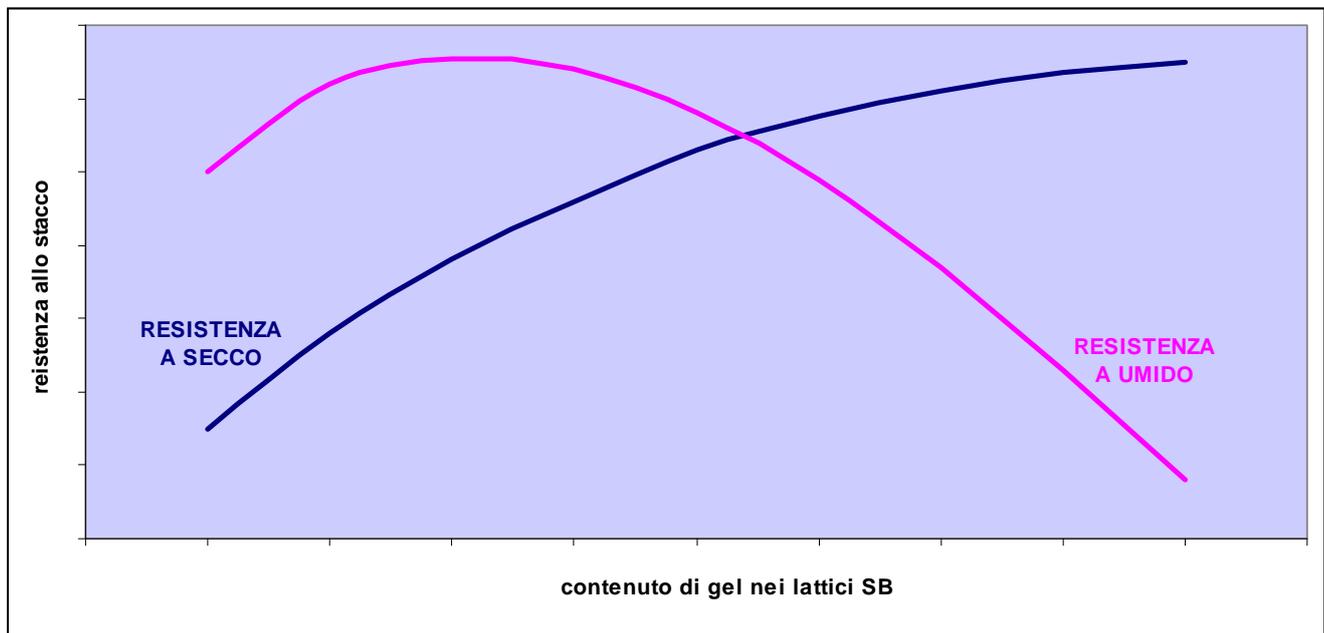
La caratterizzazione delle patine attraverso la misura degli spettri meccanici dinamici consente non solo di prevederne il comportamento in fase di finissaggio e stampa (calandrabilità, rigidità, resistenza al blistering, comprimibilità nella stampa rotocalco), ma può anche aiutare a comprendere quale sia la struttura del composito pigmenti-lattici-aria consolidato.

6.6 INFLUENZA DELLE PROPRIETA' DEL LATTICE SUL POTERE LEGANTE

E' conoscenza diffusa che al diminuire della dimensione delle particelle che costituiscono il lattice e all'aumentare del grado di carbossilazione dei polimeri si assiste ad un incremento della resistenza allo stacco di particelle a secco (*dry pick*), **come evidenziato nelle immagini che seguono.**



La resistenza a secco e ad umido allo stacco sono influenzate in modo differente dalla densità di reticolazione dei lattici SB. La **figura sottostante** evidenzia come la resistenza a secco aumenti all'aumentare del contenuto di gel, mentre la resistenza ad umido ha un picco per gradi di reticolazione limitati per poi diminuire all'aumentare della frazione reticolata.



Il potere legante dei lattici è direttamente influenzato dalla loro natura chimica e dalla struttura che essi aiutano a sviluppare nel composito pigmenti-leganti-aria che costituisce il film di patina consolidato. Il chimismo del composito può essere controllato attraverso la funzionalizzazione superficiale delle particelle di lattice che possono promuovere l'instaurarsi di interazioni acido-base estese; l'aspetto strutturale può essere influenzato sia dalle proprietà visco-elastiche dei polimeri che costituiscono le particelle, sia dalle caratteristiche reologiche della formulazione patina prima dell'evaporazione dell'acqua. Questo è il settore maggiormente investigato negli ultimi anni alla ricerca di lattici sempre più performanti in termini di potere legante.

6.7 INFLUENZA DELLE PROPRIETA' DEL LATTICE SUL LUCIDO SUPERFICIALE

Come già discusso in precedenza, opacità e grado di bianco della carta patinata sono fortemente influenzate dalla concentrazione volumetrica dei pigmenti (PVC): al crescere della PVC, si assiste ad un incremento della micro-porosità (grado di vuoto) e, di conseguenza, ad un aumento di opacità e grado di bianco.

Sebbene pigmenti minerali quali il diossido di titanio possano essere impiegati per incrementare l'opacità del film di patina applicata, lo scattering dato dall'interfaccia tra pigmenti e aria (porosità) rimane il principale addendo per ottenere il valore finale desiderato di opacità.

Il lucido della carta patinata dipende fortemente dalla lisciatura superficiale: al crescere della lisciatura superficiale, aumenta il valore di lucido.

Il lucido sviluppato dalle patine, in cui il quantitativo di legante utilizzato è in genere decisamente ridotto e si lavora al di sopra della concentrazione volumetrica critica dei

pigmenti (CPVC), aumenta quando il quantitativo di lattice viene ridotto. Nelle vernici, al contrario, operando in genere al di sotto della CPVC, un incremento del quantitativo di legante porta ad innalzare il lucido della superficie verniciata.

Il lucido della carta patinata dipende poi dalla temperatura di transizione vetrosa (T_g) e dalla temperatura raggiunta nella fase di asciugamento della patina applicata: in generale, i lattici che hanno minor tendenza alla formazione di film, quindi aventi T_g elevate, assieme ai pigmenti plastici, aumentano il lucido superficiale portando a superfici più lisce su scala microscopica.

Essendo il lucido superficiale una misura della lisciatura, tutto ciò che causa un irruvidimento superficiale ha un effetto negativo sullo sviluppo di lucido. La flocculazione o la destabilizzazione del film di patina possono causare una riduzione del lucido. I pigmenti plastici portano ad un incremento del lucido grazie al loro effetto di impedimento ai fenomeni di ritiro (*shrinkage*) del film tipici delle fasi di essiccamento spinto, portando a superfici omogenee, adatte ad operazioni successive di finishing, quali la calandratura. Per questo motivo, i pigmenti plastici aventi cavità interne incrementano ulteriormente lo sviluppo di lucido rispetto ai pigmenti plastici convenzionali.

7. EFFETTO DELLE PROPRIETA' DEL LATTICE SULLA STAMPABILITA'

Con il termine “stampabilità” si intende genericamente la sommatoria di due fattori:

- macchinabilità (*runnability*) del processo di stampa;
- qualità di stampa.

Sebbene questi due parametri siano strettamente correlati, il primo è maggiormente legato alla velocità ed al tempo in cui il processo di stampa può venir protratto senza che insorgano problemi, il secondo è per contro legato alla qualità delle immagini riprodotte, al lucido di stampa, al livello di mazzatura (*mottling*) primaria e secondaria, alla resistenza ad umido, alla presenza di punti mancanti...

Di seguito sono discusse alcune delle proprietà dei lattici che possono influenzare la qualità di stampa e, conseguentemente, la stampabilità della carta patinata.

7.1 LUCIDO DI STAMPA

Il lucido di stampa non dipende unicamente dal lucido della carta “bianca” a monte del processo di stampa, ma è funzione della micro-porosità superficiale e delle interazioni che si vengono a creare tra l'inchiostro ed il legante nella patina applicata.

In generale, aumentando il lucido della carta non stampata, si ottiene un incremento del lucido di stampa.

Il lucido di stampa aumenta poi:

- diminuendo la dimensione particellare del lattice utilizzato (questo suggerisce che il lucido di stampa cresca con patine più chiuse ed impermeabili);
- aumentando il contenuto di gel del lattice (questo indica che è possibile aumentare il lucido di stampa riducendo le interazioni tra il polimero che costituisce le particelle di lattice ed i solventi contenuti nell'inchiostro);
- aumentando la polarità del lattice (analogamente a quanto sopra, si riducono le interazioni superficiali tra patina ed inchiostro).

In particolare, incrementando la frazione di acrilonitrile in copolimeri SBACN dosati in patina, si ottiene un innalzamento del lucido di stampa in virtù delle limitate interazioni tra superficie polare della carta e solventi apolari dell'inchiostro.

7.2 RICETTIVITA' DELL'INCHIOSTRO

La ricettività dell'inchiostro è un parametro fondamentale per la carta patinata destinata ai processi di stampa. Numerosi fattori influenzano questa proprietà, ma la più importante è sicuramente il quantitativo di legante nella formulazione patina: con il diminuire del livello di legante, aumentano la ricettività e l'assorbimento dell'inchiostro. Tra le diverse tipologie di lattice in commercio, i lattici PVAc sono decisamente più ricettivi dei copolimeri SB o SA. In genere, poi, la ricettività dell'inchiostro aumenta:

- all'aumentare della dimensione particellare media del lattice;
- all'aumentare della durezza (T_g) del lattice.

La ricettività dell'inchiostro può poi essere incrementata limitando la tendenza alla coalescenza delle particelle di lattice durante la fase di consolidamento del film di patina.

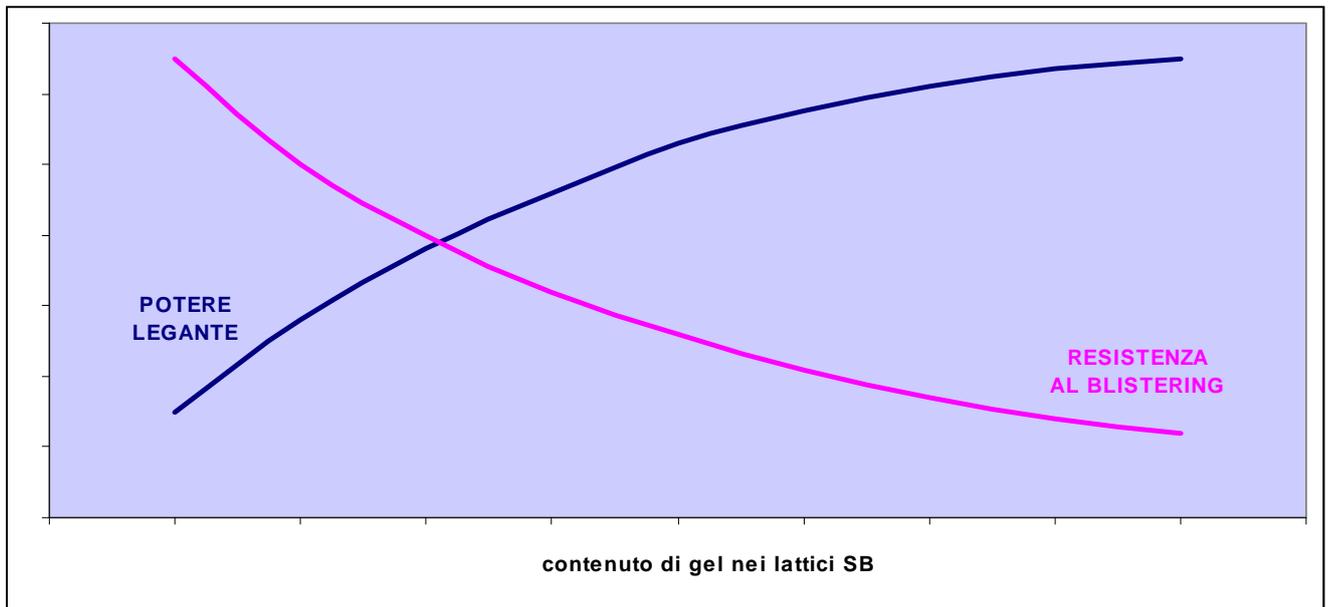
7.3 VELOCITA' DI ASSORBIMENTO DELL'INCHIOSTRO (INK SET)

Diversi test di laboratorio (Pruefbau Delta-Tack, Paper-Ink Stability P&I Test, ecc.) misurano la velocità di penetrazione dell'inchiostro calcolando la pendenza della curva di sviluppo della forza normale nel distacco tra carta e cilindro di stampa. Alcuni di questi test, ripetono in sequenza diverse impressioni di stampa sul campione, senza nuove inchiostrazioni, e misurano il numero di passaggi prima della delaminazione del foglio (*passes-to-fail*). In generale, con il crescere della velocità di ink-set, diminuisce il numero di passaggi prima della delaminazione; per ottenere una buona macchinabilità in fase di stampa, l'ink-set deve essere regolato tenendo conto quindi di controstampo e numero di *passes-to-fail*.

La velocità di penetrazione dell'inchiostro aumenta diminuendo il livello di legante nella formulazione patina, ovvero aumentando la frazione volumetrica minerale; nel contempo diminuisce il numero di passaggi alla rottura del foglio.

Incrementando la polarità del lattice, vengono ridotte le interazioni tra la superficie patinata ed il solvente a bassa polarità dell'inchiostro da stampa; questo si traduce in un rallentamento dell'ink-set, con aumento del fenomeno di contro-stampa e del numero di *passes-to-fail*.

Di conseguenza, quantitativo e tipologia di lattice devono essere ottimizzati tenendo in considerazione sia l'ink-set, sia il numero di passaggi prima della delaminazione.



7.4 RESISTENZA AL BLISTERING NELLA STAMPA ROTOOFFSET

Il processo di stampa rotooffset richiede un'elevata resistenza dello strato di patina applicata al blistering nella fase di asciugamento dell'inchiostro. Il fenomeno noto come *blistering* è costituito dalla formazione di "bolle" sotto la superficie, con distacco del film di patina dal supporto fibroso, generata dalla difficoltà di evacuare l'acqua contenuta nella carta che si trasforma velocemente in vapore durante l'energica fase di asciugamento caratteristica della stampa roto-offset.

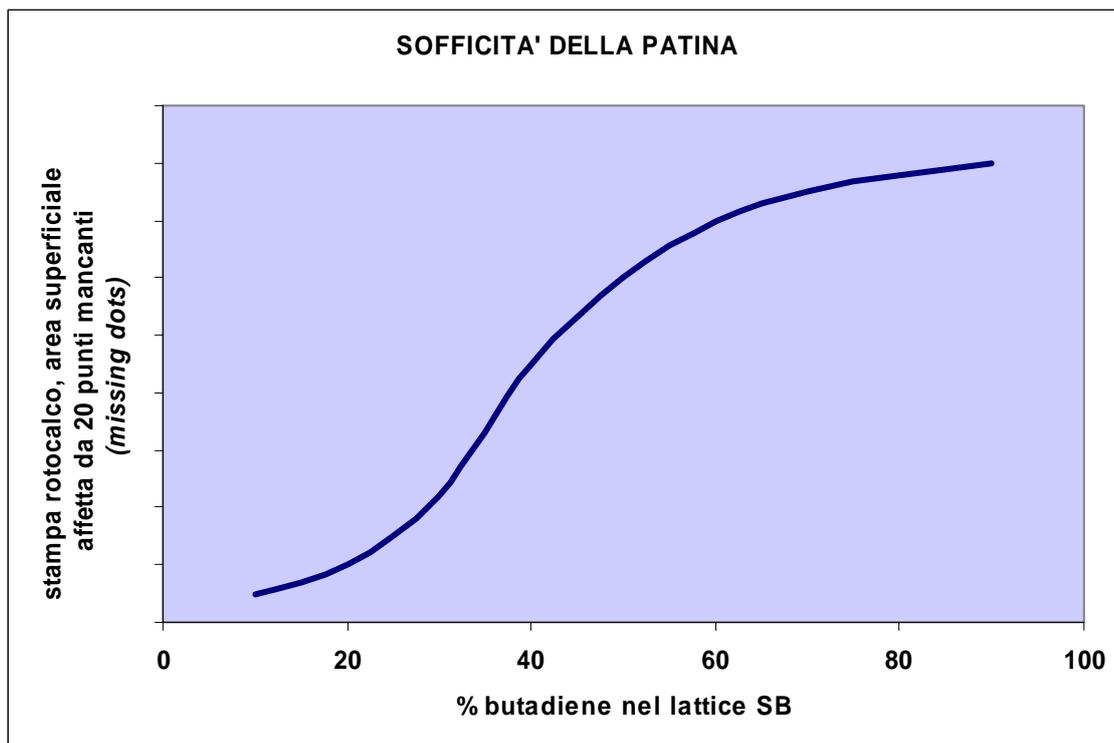
I lattici PVAc conferiscono al film di patina una resistenza al blistering superiore rispetto ai lattici SB o SA. L'elevata porosità conferita al film da questi lattici non è l'unica ragione che giustifichi questo comportamento; la resistenza al blistering è frutto principalmente dell'elevata fluidità ad alta temperatura sviluppata dai lattici PVAc.

Sulla base di questa considerazione, la tecnologia dei lattici SB ad alta resistenza al blistering si è mossa verso una progressiva riduzione della densità di reticolazione (*cross-linking*). Molti studi sono stati condotti sull'influenza del contenuto di gel nei lattici SB nella determinazione della caratteristica di resistenza al blistering: questi confermano una diminuzione della tendenza al blistering all'aumentare del contenuto di gel nel lattice. Tuttavia, è noto che il potere legante di un lattice viene incrementato aumentandone il grado di reticolazione, ovvero il contenuto di gel. Ne consegue che nella sintesi di un lattice verrà stabilito il contenuto di gel basandosi sulla ricerca del giusto compromesso tra sviluppo della resistenza al blistering e potere legante. Nella **figura allegata** viene schematizzato l'effetto del grado di reticolazione di un lattice SB su potere legante e resistenza al blistering.

7.5 STAMPA ROTOCALCO

La stampabilità nella tecnologia calcografica dipende dalla capacità di trasferire l'inchiostro dalle “cellette” alla superficie della carta nel nip di stampa. Di conseguenza, la stampa rotocalco richiede sia un'ottima copertura delle fibre, sia un'elevata comprimibilità della carta patinata. Come già sottolineato in precedenza, entrambi questi requisiti possono essere soddisfatti attraverso il controllo delle interazioni tra lattice e pigmenti minerali o della stabilità colloidale della formulazione patina, accelerando il raggiungimento del punto di immobilizzazione.

Ciononostante, sebbene la copertura superficiale sia un parametro fondamentale, questa da sola potrebbe non essere sufficiente a garantire buoni risultati nella stampa rotocalco. La **figura allegata** dà un'indicazione dell'effetto della sofficietà del lattice, espressa come rapporto tra stirene (rigido) e butadiene (morbido) in un lattice SB, sulla formazione di punti mancanti (*missing dots*): più il lattice utilizzato è soffice, migliore sarà la stampabilità.



8. CONCLUSIONI

Le conoscenze e lo sviluppo tecnologico nel campo dei lattici per la patinatura della carta hanno subito una progressiva evoluzione nel corso degli ultimi decenni e si prevede che questo processo di trasformazione continuerà in futuro di pari passo con i cambiamenti in corso nel settore cartario. Il soddisfacimento delle richieste del mercato può essere ottenuto infatti solo attraverso la combinazione delle più avanzate conoscenze ottenute nei diversi settori in gioco ed il lattice occuperà sempre un posto preminente nella formulazione delle patine.

9. BIBLIOGRAFIA

- *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*
(Book 11 – Papermaking Science and Technology – TAPPI PRESS)
Esa Lehtinen - 2000

- *Committed to the advancement of pigment coating technology*
DOW PAPER LATEX (volume 1 e volume 2 – 1996)

- *Reologia dei sistemi disperse per la patinatura della carta*
Mauro Ratto - 2003

- *22nd PTS Streicherei Symposium 2005.*
VORTRAGSBAND PROCEEDING
Sept. 2005

- *25th PTS Streicherei Symposium 2011.*
VORTRAGSBAND PROCEEDING
ST 1101 14.-17. Sept. 2011