

9° Corso di Tecnologia per Tecnici Cartari
edizione 2001/2002



Modificatori di reologia e ritenzione all'acqua e patinatura a film-press

di Lattanzio Andrea

Scuola Interregionale di Tecnologia per Tecnici Cartari

Via Don G. Minzoni, 50 - 37138 Verona



Indice

1 - Introduzione

2 - Componenti della patina

2.1 - Pigmenti

2.1.1 - Caolino

2.1.2 - Carbonato

2.1.3 - Bianco satin

2.1.4 - Solfato di bario

2.1.5 - Biossido di titanio

2.1.6 - Talco

2.1.7 - Pigmenti plastici

2.2 - Leganti

2.2.1 - Amido

2.2.2 - Proteine di soia

2.2.3 - Caseina

2.2.4 - Lattici sintetici

2.3 - Co-leganti

2.3.1 - Carbossimetilcellulosa

2.3.2 - Stearato di calcio

2.3.3 - Alcool polivinilico

2.4 - Additivi

2.4.1 - Candeggiante ottico

2.4.2 - Coloranti

2.4.3 - Disperdenti

2.4.4 - Biocida

2.4.5 - Antischiuma

3 - La reologia

4 - La ritenzione d'acqua

5 - Prove sulla patina

6 - Agenti che modificano ritenzione all'acqua e reologia della patina

- 6.1 - Meccanismo del rilascio dell'acqua
- 6.2 - Meccanismi della ritenzione d'acqua
- 6.3 - Modifiche della reologia
- 6.4 - Ritentori d'acqua e modificatori di reologia
 - 6.4.1 - Alginati
 - 6.4.2 - Cellulosici
 - 6.4.3 - Poliacrilati
 - 6.4.4 - Associative thickeners
 - 6.4.5 - Effetti di altri additivi

7 - La patinatura a film-press

- 7.1 - La film-press
- 7.2 - Principio operativo della tecnica di applicazione con film-press
- 7.3 - Trasferimento del film dalla pressa al foglio
- 7.4 - Rapporto di trasferimento
- 7.5 - Rilascio del foglio dopo il nip
- 7.6 - Asciugamento della patina.

1. Introduzione

Il termine patinatura è l'insieme d'operazioni che hanno lo scopo di applicare una soluzione di patina su una o entrambi le superfici del supporto fibroso, seguito da finiture superficiali come la lisciatura e la calandratura.

Questo trattamento è applicato per ottenere una tipologia di carta che abbia caratteristiche visive e di stampabilità migliori, rispetto alle carte naturali, il tutto a costi di produzione non superiori, in modo da rispondere con successo alle richieste di mercato nel senso di rapporto tra qualità e prezzo.

Nel proseguo di questa tesi verranno trattati argomenti che riguardano le caratteristiche reologiche e di ritenzione d'acqua della patina e degli agenti che ne modificano la ritenzione e la stessa reologia, descrivendo poi le prove di misura che si effettuano in laboratorio, ed infine parlare dell'applicazione fisica della patina sul supporto cartaceo attraverso una macchina patinatrice on-line a film-press prendendo spunto dall'esperienza maturata in stabilimento su un impianto installato nel nostro stabilimento Burgo di Marzabotto nel 1999; impianto che è servito da "trampolino di lancio" per la nuova linea installata nello stabilimento Burgo di Verzuolo.

2. Componenti della patina

2.1 Generazione del vapore

La patina non è altro che una miscela di componenti dispersi in soluzione acquosa; per la formulazione di essa abbiamo bisogno di una serie di prodotti che sono la base della sua fabbricazione, e sono:

- acqua
- pigmenti
- leganti
- additivi

Tra questi componenti l'acqua è il “mezzo di dispersione” dei prodotti usati nella preparazione della patina, e ne permette la loro omogenea miscelazione. Il suo rapporto con i suddetti componenti è quello che viene chiamato “contenuto secco” o “percentuale di solidi” e come vedremo ha grande importanza sul comportamento della patina sulla macchina pattinatrice, e di conseguenza anche sulla qualità della carta finita.

2.1 Pigmenti

Costituiscono di solito l'80-90% circa in massa del contenuto secco e si distinguono per la loro granulometria, forma e grado di bianco ma tutti svolgono la funzione di ricoprire gli interstizi presenti fra le fibre del supporto rendendo la superficie più liscia e uniforme, migliorando la ricettività degli inchiostri in stampa dando ad essi più risalto.

2.1.1 CAOLINO

Il caolino è un pigmento che si trova in natura è deriva dalla decomposizione di rocce feldsfatiche ed hanno una struttura esagonale lamellare e la loro disposizione della sezione esagonale parallela alla superficie del foglio da notevoli valori di lucido e liscio ed ha un discreto potere opacizzante e per la sua struttura ha bisogno di un minor quantitativo di legante.

2.1.2 CARBONATO

Il carbonato di calcio non è altro che una roccia calcarea che sottoposta a macinazione consente di ottenere particelle di forma poligonale con diverse granulometrie. È il pigmento più usato ed ha la caratteristica di avere un alto grado di bianco.

2.1.3 BIANCO SATIN

È un pigmento artificiale risultante dall'interazione tra latte di calce e solfato di alluminio. Questo pigmento offre un elevato lucido e un'ottima opacità; ha il limite di non riuscire a raggiungere secchi elevati e ha bisogno di molto legante. Questo pigmento è molto lento nell'essiccazione, e conferisce un'alta viscosità alle patine, per questo, quando è usato, è sempre miscelato ad altri pigmenti.

2.1.4 SOLFATO DI BARIO

Si ottiene per scambio chimico da sali di bario o per purificazione del solfato di bario stesso. Viene fornito disperso ad una concentrazione del 70%, perché non può essere ridisperso una volta essiccato. Questo pigmento impartisce alla patina un elevato grado di bianco, un aspetto matt, ed una notevole opacità ed è impiegato soprattutto per la patinatura di carte fotografiche.

2.1.5 BLOSSIDO DI TITANIO

È un pigmento minerale ed ha una forma tetragonale, ha la caratteristica di donare un elevato grado di bianco e opacità con una percentuale minima d'impiego.

Gli aspetti negativi di questo pigmento sono l'elevato costo e la capacità di assorbire le radiazioni ultraviolette, riducendo così l'effetto del candeggiante ottico impiegato nella patina.

2.1.6 TALCO

Il talco è un silicato di magnesio con struttura lamellare simile al caolino, le sue particelle sono grandi e considerate le più tenere.

Questo pigmento dona alla patina una tinta blu che contrasta il giallo tipico della carta, conferendo una buona caratteristica di lucidabilità.

La sua idrofobicità implica una difficile dispersione in acqua, quindi rende il suo utilizzo difficile nella preparazione di patine senza l'aggiunta di sostanze disperdenti.

2.1.7 PIGMENTI PLASTICI

Sono preparati facendo reagire sali di alluminio con silicati alcalini e conferiscono alla patina una elevata viscosità, ma richiedono un elevato quantitativo di legante, e vengono usati o per ridurre il quantitativo di pigmenti costosi o per migliorare le caratteristiche di un pigmento meno caro.

2.2 Leganti

I leganti, chiamati anche adesivi, sono miscelati nella soluzione di patina per legare le singole particelle di pigmento tra loro e farle aderire al supporto.

Essi hanno la funzione di tenere i pigmenti in forma dispersa e di regolare le proprietà reologiche della patina al momento dell'applicazione sulla macchina patinatrice.

Nella soluzione di patinatura la quantità di legante ha un'influenza molto importante sulla qualità del prodotto finito. Infatti uno scarso dosaggio di legante può causare il distacco del pigmento per azione di sfregamento o a causa del tiro dell'inchiostro durante la fase di stampa, mentre un dosaggio eccessivo andrebbe ad influire negativamente sul lucido della carta e sulla recettività degli inchiostri.

Questo dosaggio è influenzato da:

- tipi di pigmenti usati;
- caratteristiche di porosità del supporto, perché se quest'ultima è alta il legante tende ad essere assorbito dal supporto e quindi c'è una diminuzione del potere legante;
- temperatura e tipo d'essiccamento, perché il moto dell'evaporazione dell'acqua residua controbilancia quello della migrazione del legante;
- modi d'applicazione;
- secco e viscosità della patina al momento della sua applicazione, perché più sono alti questi due parametri, più il legante rimane "intrapolato" all'interno della patina rendendo meno probabili i fenomeni di migrazione.

In cartiera possiamo trovare due classi d'adesivi quelli sintetici e quelli naturali.

2.2.1 AMIDO

L'amido è uno dei prodotti più usati nell'ambito cartario, e nella patinatura viene usato come legante, ma affinché questo sia possibile è necessario ridurre la sua viscosità e tendenza alla retrogradazione. L'amido nativo si trova in natura ed è ricavato normalmente dal mais, dalla patata o dal riso. Dal punto di vista chimico, esso è da considerarsi come un alto polimero composto da unità di glucosio.

Si possono avere due tipi diversi di struttura molecolare:

- **AMILOSIO** (catena lineare arrotolata composta da 500-2000 unità di glucosio)
- **AMILOPECTINA** (catena ramificata composta da circa un milione di unità di glucosio).

Le proprietà dell'amido dipendono principalmente dal rapporto tra questi due suoi elementi (amilopectina è presente per il 72-82%, l'amilosio per il 18-28%) ed influenzano il comportamento reologico della patina prodotta.

Nella conversione dell'amido nativo in cartiera bisogna ridurre la catena polimerica mediante enzimi, calore, ossidazione o altri trattamenti chimici, affinché si riduca l'alta viscosità e la tendenza alla retrogradazione, che è causa d'instabilità colloidale e di variazioni delle caratteristiche reologiche. In genere si preferisce usare un amido leggermente modificato, perché si ottiene un prodotto più stabile e filmogeno.

Gli amidi hanno la caratteristica di:

- costo inferiore rispetto ai leganti sintetici;
- impartire caratteristiche di rigidità.

Tra gli svantaggi:

- tendenza alla marezzatura;
- inibizione del lucido carta;
- problemi ad ottenere patine con alto contenuto di solidi.

2.2.2 PROTEINE DI SOIA

Sono chiamate anche "alfa proteine" e si ottengono dai semi di soia dopo l'estrazione dell'olio.

Questa proteina è estratta dalla farina con alcali e coagulata con acidi. Il materiale che si ottiene è di solito idrolizzato con alcali in modo da modificare la sua viscosità e disperdibilità.

Il prodotto ottenuto ha un potere legante molto elevato ed apporta alla patina ottime caratteristiche di stampa, la chiusura della superficie, garantisce un elevato lucido di stampa anche sulle carte opache, e la stampa acquista più risalto e un maggior contrasto. Queste proteine sono generalmente usate in percentuale assieme al lattice.

2.2.3 CASEINA

La caesina è classificata chimicamente come fosfoproteina.

In soluzione è un prodotto caratterizzato da una notevole viscosità che ne limita o impedisce l'utilizzo per la produzione di patine ad elevato contenuto di secco.

L'unica soluzione è quella di riuscire a dissolvere la caesina realizzando una soluzione con viscosità più basse ed alti valori di secco, meglio utilizzabili in patinatura.

La caratteristica principale che questo legante conferisce alla patina è l'ottima resistenza ad umido, però il suo elevato costo e le varie problematiche derivanti dal suo utilizzo ne limitano il suo impiego o inducono ad usarlo in piccole percentuali insieme a leganti sintetici che sono molto più versatili.

2.2.4 LATTICI SINTETICI

I leganti sintetici costituiscono oggi la categoria principale dei leganti utilizzati per patine. Essi hanno contribuito con la loro flessibilità e varietà di prodotti ad ottenere gli attuali risultati nella produzione di carte patinate, che si devono adeguare continuamente ai livelli qualitativi raggiunti dall'industria grafica.

I lattici sintetici possono essere definiti come una dispersione di un polimero o di un elastometro in acqua e sono ottenuti mediante polimerizzazione in emulsione. Le particelle hanno una forma sferica di dimensioni che vanno da 0,1-0,3 micron e sono regolate durante la polimerizzazione, cambiando il tensioattivo, variandone la quantità, oppure agendo sulla velocità di miscelazione dei componenti all'interno del reattore.

Le caratteristiche che tali prodotti apportano alla patinatura sono:

- alto potere legante;
- contenuti di secchi maggiori a basse viscosità;
- modularità delle proprie caratteristiche (potere legante, rigidità);
- facilità di manipolazione;
- facilità d'eliminazione dell'acqua per evaporazione.

Per quanto riguarda la superficie della carta patinata con l'utilizzo di lattici sintetici si possono ottenere:

- liscio e lucido elevati;
- minor rigidità con umidità ridotta;
- più elevata resistenza allo strappo superficiale;
- maggior resistenza allo sfregamento ad umido;
- minor tendenza all'imbarcamento (curling);
- migliore stampabilità.

Come già detto le parti che compongono i lattici sono dei polimeri, e la loro struttura può essere costituita da omopolimeri (n volte lo stesso monomero) o eteropolimeri (n volte monomeri diversi).

I monomeri solitamente utilizzati sono:

- butadiene;
- acrilato;
- acrilò-nitrile;
- stirolo;
- acetato di vinile.

Il parametro che classifica il lattice indipendentemente dalla sua composizione è la sua temperatura di transizione vetrosa (temperatura alla quale il lattice comincia a fluidificare) che più è elevata maggiore sarà la rigidità del lattice e minore il suo potere legante e viceversa.

Tra i difetti del lattice troviamo la loro incapacità di fissare il candeggiante ottico, ma tale limitazione non costituisce un impedimento al loro uso, perché i lattici sono generalmente associati ad un altro legante naturale o ad un co-legante (alcol polivinilico, CMC).

2.3 Co-leganti

I Co-leganti anche avendo un loro potere legante sono utilizzati per apportare alla patina determinate caratteristiche.

2.3.1 CARBOSSILMETILCELLULOSA

È utilizzato come modificatore di reologia (per variare la viscosità e ritenzione d'acqua della patina) e come sostanza supporto per il cadeggiante ottico.

Tra i difetti preponderati: la CMC può provocare un aumento indesiderato di viscosità nelle patine ad alta concentrazione di solidi, quindi causare problemi di macchinabilità della patina.

Inoltre durante l'impiego della patina o dei fogliacci patinati, essa tende a separarsi formando dei grumi microscopici, che sono causa di righe e comunque fonte di sporco che possono causare depositi, occlusione di filtri, ecc.

2.3.2 STEARATO DI CALCIO

È utilizzato come lubrificante ed inoltre apporta plasticità alla patina migliorando l'aspetto superficiale del foglio, la sua lucidabilità in calandra (evitandone lo spolvero) ed il risultato finale di stampa.

2.3.3 ALCOOL POLIVINILICO

Per il suo alto potere legante questo prodotto potrebbe essere utilizzato come un legante primario.

Tra i difetti di questo prodotto si evidenziano la scarsa resistenza ad umido e nel caso di produzione di patine ad alto contenuto di secco, ma questo prodotto conferisce un'alta viscosità della patina.

Questa sua caratteristica negativa è forse il motivo per il quale non è utilizzato come legante primario, ma viene utilizzato come co-legante perché è un ottimo "carrier" per l'azione dei candeggianti ottici.

2.4 Additivi

Tra gli additivi sono raggruppati tutti quei prodotti che migliorano le proprietà della patina riguardo alla fase di preparazione, stoccaggio, applicazione in pattinatrice, essiccamento e processo di stampa.

2.4.1 CANDEGGIANTE OTTICO

I candeggianti ottici sono sostanze fluorescenti cioè dotate della proprietà di assorbire la luce ultravioletta non visibile, e riemetterla con un'energia inferiore, ossia con una lunghezza d'onda superiore.

Così a parità di luce incidente, aumenta la quantità di luce visibile riflessa dal foglio, quindi quest'ultimo appare all'occhio più bianco di quanto non sia effettivamente. A seconda della lunghezza d'onda a cui la radiazione viene riemessa, si dice che il candeggiante ha una "fiamma" blue o rossa.

Il candeggiante ottico ha come difetto che deve disporre di una sostanza di supporto su cui fissarsi.

Un'altra caratteristica dei candeggianti ottici è la saturazione: aumentando il dosaggio, l'effetto cresce fino ad un valore massimo, oltre il quale, incrementando ancora la sua quantità non si riscontrano miglioramenti, anzi si tende al peggioramento.

2.4.2 COLORANTI

Servono per nascondere il colore giallognolo, che alcuni componenti come il caolino conferiscono alla patina. Essi dunque possono essere aggiunti in funzione del colore e della nuanzatura.

2.4.3 DISPERDENTI

Servono a disperdere i pigmenti creando attorno alle particelle una carica ionica capace di opporsi alla naturale attrazione che le particelle di pigmento hanno le une per le altre, ostacolando la flocculazione che tende a manifestarsi quando viene superato il valore critico della concentrazione del pigmento.

L'effetto del disperdente si manifesta con la diminuzione di viscosità della soluzione e il suo impiego rende possibile la preparazione di dispersioni più uniformi e più ricche in tenore di solido.

2.4.4 BIOCIDA

Il biocida serve per eliminare gli eventuali microrganismi presenti o che si formerebbero durante il processo.

2.4.5 ANTISCHIUMA

È una dispersione d'aria in un liquido.

L'aria nella patina può modificare le caratteristiche di scorrimento e in generale aumentare la viscosità.

La grandezza e la quantità di bolle d'aria dipendono dalla natura dei prodotti, dai sistemi d'applicazione e dai sistemi di miscelazione.

Questi prodotti controllano la schiuma agendo in due modi:

- da antischiuma miscelandolo nella preparazione della patina;
- da abbattischiuma aggiunti in punti separati dell'impianto.

3. La reologia

La reologia studia i fenomeni di deformazione e scorrimento dei materiali deformabili sotto l'azione di forze esterne.

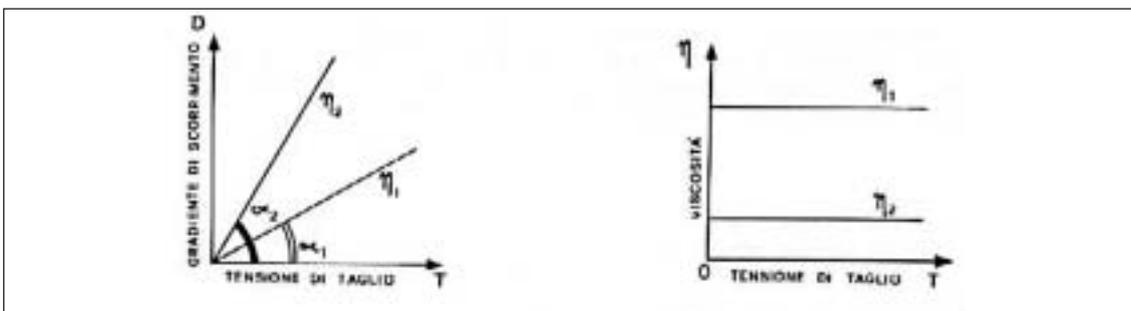
L'introduzione della reologia come materiale di studio nell'industria cartaria, in particolare per la patinatura, ha lo scopo di giungere a correlare i modelli reologici con l'effettivo comportamento delle patine sulle macchine patinatrici e su quelle di finitura della carta patinata.

La forza applicata può essere originata dall'azione di una pompa, da un agitatore, dai cilindri di una patinatrice, mentre la velocità di scorrimento è legata al gradiente (gradualità) secondo il quale la deformazione si trasmette nel senso longitudinale alla patina ed è legata al coefficiente di viscosità della patina stessa, che in un sistema fluido essa rappresenta la resistenza opposta al flusso ed infatti per provocare il flusso occorre esercitare sul fluido una forza sufficiente a superarne gli attriti interni, cioè tali da vincere la viscosità.

In seguito allo studio di tali deformazioni si vengono a classificare diversi comportamenti:

- newtoniano;
- plastico;
- pseudo-plastico;
- dilatante.

La retta A rappresenta il flusso newtoniano in cui aumentando lo sforzo di taglio T , cresce proporzionalmente la deformazione D e la viscosità rimane costante. Tale comportamento si ha nel caso dell'acqua, delle soluzioni e sospensioni molto diluite nelle quali non vi è interazione fra le particelle disperse.

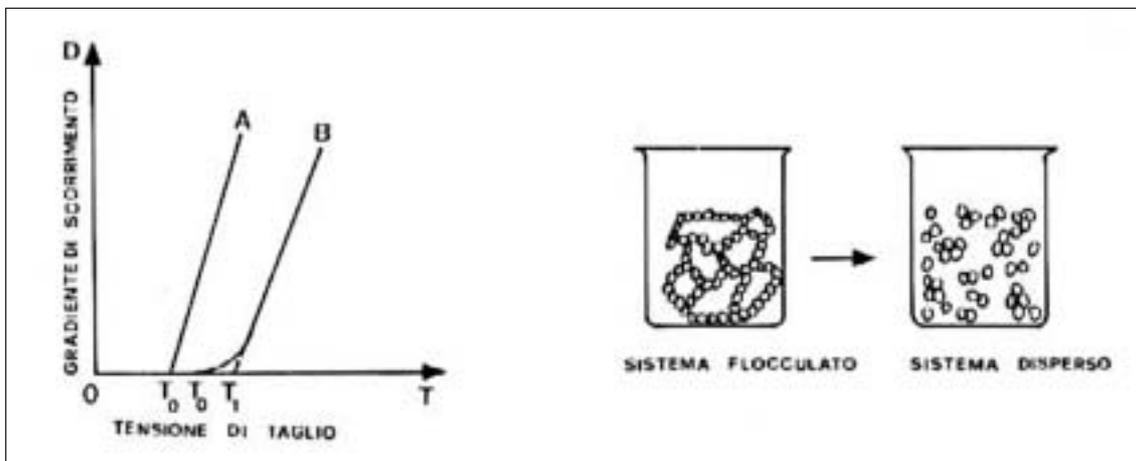


La curva B descrive il comportamento plastico e differisce da quello newtoniano

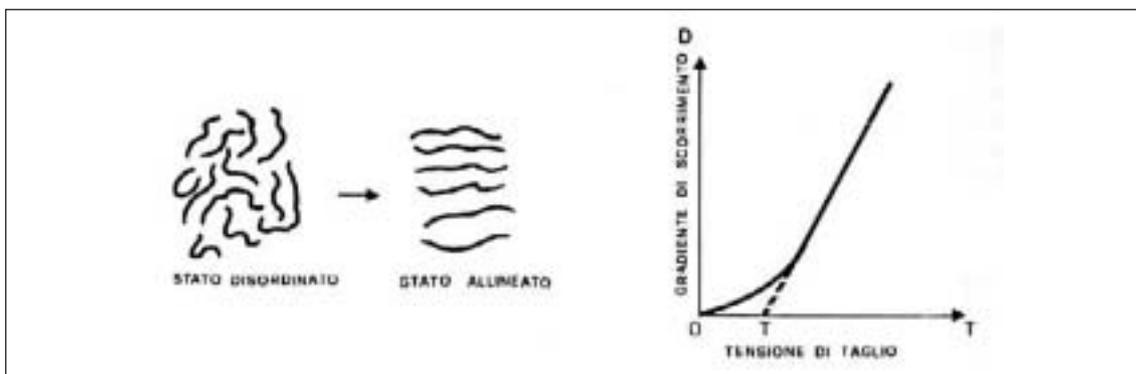
solo nella fase iniziale in cui le particelle vengono deflocculate per azione dello sforzo applicato.

Questo si realizza quando la concentrazione della fase dispersa in emulsioni o sospensioni aumenta sino a determinare la formazione di una struttura concatenata, essi scorrono solo quando viene superato un certo sforzo di taglio, chiamato "limite di scorrimento".

Quando la sollecitazione a scorrere rimane al di sotto dell'limite di scorrimento la viscosità del fluido si comporta come un solido in cui si verificano solo deformazioni elastiche, mentre superato il limite di scorrimento seguirà un comportamento viscoso (plastico) tipico dei fluidi.

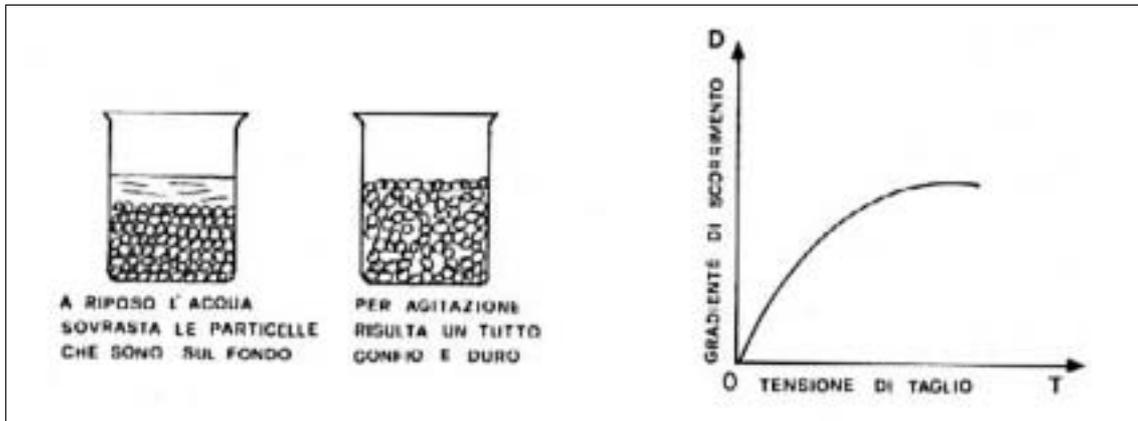


La curva C determina il comportamento pseudo-plastico caratterizzato dal fatto che inizialmente si ha una notevole resistenza (viscosità elevata), perché parte del lavoro viene speso per l'allineamento delle molecole, ma aumentando lo sforzo di taglio diminuisce la viscosità e il flusso diviene più rapido.



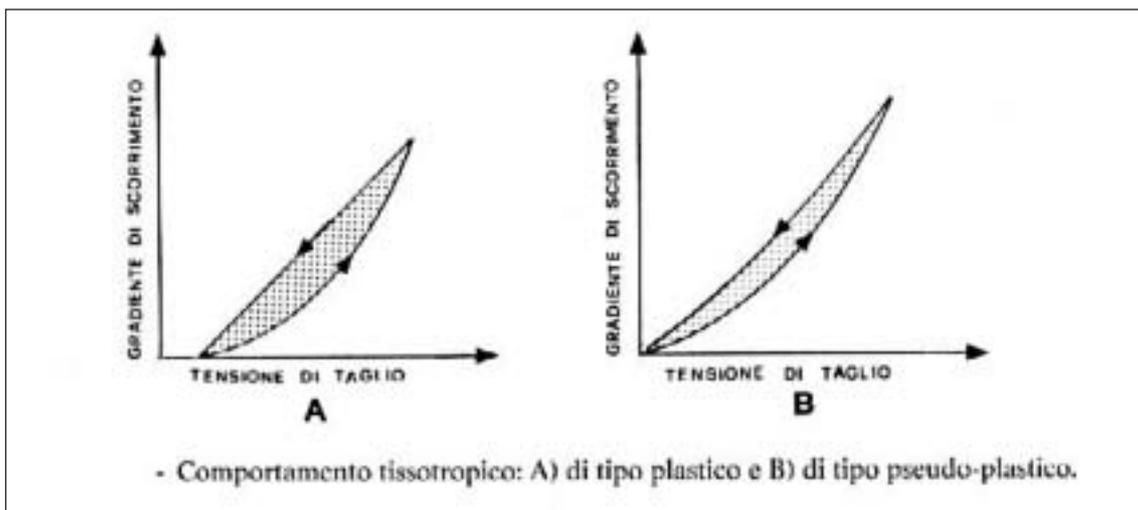
La curva D rappresenta il comportamento dilatante in cui la viscosità aumenta con il crescere dello sforzo di taglio, e la massa tende ad assumere una consistenza sempre più pastosa.

Ciò è caratteristico di alcune dispersioni molto dense con forti attriti tra le particelle.



Un altro fenomeno reologico molto importante è la “tissotropia”, questo termine indica un fenomeno più complesso perché esso non dipende soltanto dallo sforzo di taglio ma anche dal tempo durante il quale esso ha luogo.

La tissotropia è la proprietà che ha una sostanza di liquefarsi quando è agitata di ritornare al suo stato iniziale dopo un determinato tempo dalla cessazione dello sforzo applicato.



Nel definire i quattro tipi fondamentali di scorrimento abbiamo tenuto conto dell'aumento dello sforzo di taglio sullo scorrimento, se però dopo l'aumento dello sforzo di taglio si ha una diminuzione dello stesso, avremo come risultato una curva discendente, che se riacquista subito le condizioni iniziali il liquido si definisce non tissotropico mentre se si manifesterà un isteresi, cioè occorrerà un intervallo di tempo prima che il liquido riassumerà lo stato originario, il liquido si definisce tissotropico.

4. La ritenzione d'acqua

Un'importante caratteristica delle patine è la ritenzione d'acqua, essa indica la capacità della miscela di patina a trattenere il componente acquoso per non lasciarlo penetrare troppo rapidamente nel supporto.

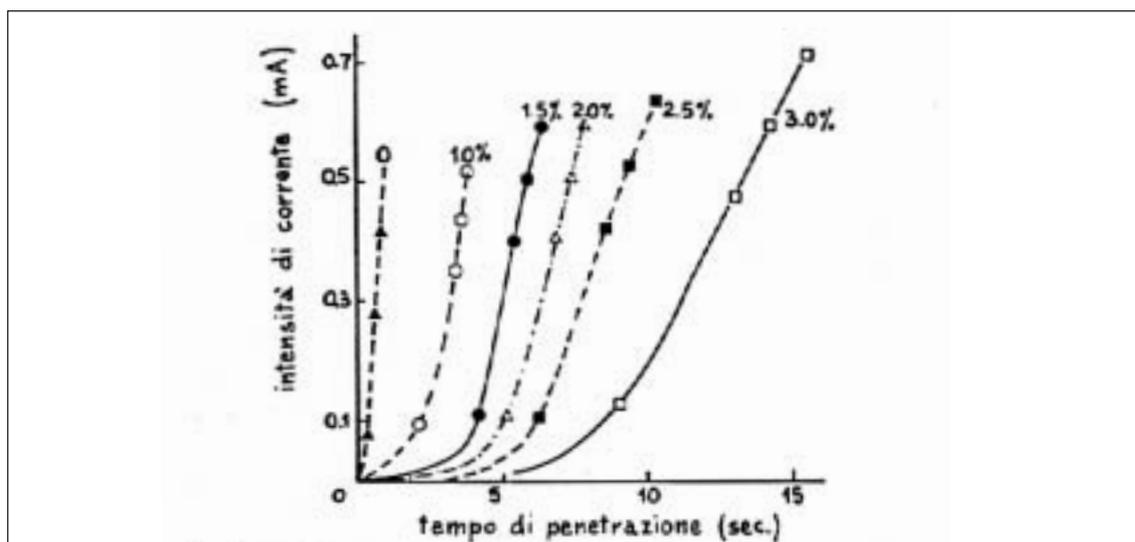
Questo fenomeno è influenzato dalla viscosità della patina e dal tipo d'adesivo.

Infatti, aumentando la viscosità della patina e aumentando nello stesso tempo la quantità di legante che occorre al pigmento (rapporto adesivo/pigmento) otterremo un aumento della ritenzione d'acqua.

Le resine in emulsione (lattici) presentano una ritenzione d'acqua molto scarsa e per questo abbiamo bisogno di una percentuale aggiunta alla formulazione di un collegante, o adesivi solubili, come amido, proteine, carbossimetilcellulosa, alginati e alcool polivinilico che hanno una maggiore ritenzione d'acqua rispetto ai lattici.

Questo comportamento è dovuto alla natura idrofoba delle particelle di lattice in contrasto con le molecole dei polimeri idrosolubili che sono idrofile.

Un esempio fa vedere questa variazione di ritenzione d'acqua, determinata con il metodo di Warren, che relaziona intensità di corrente e tempo di penetrazione per diversi quantitativi di arginato aggiunto alla stessa formulazione contenente solo lattice come adesivo.



Un'altra variabile che influenza la ritenzione d'acqua, anche se in maniera minore, sono i pigmenti usati ed il loro grado di dispersione.

Infatti, il carbonato di calcio è meno idratante del caolino e per questo conferisce alla patina la caratteristica di perdere più facilmente l'acqua, mentre per il caolino, a seconda che esso sia più o meno idratante, è indicativo per avere una maggiore ritenzione d'acqua anche la diminuzione delle dimensioni delle particelle e la sua dispersione in base al quantitativo di disperdente tale da impartire una minor viscosità alla dispersione.

Altra variabile che influenza la ritenzione d'acqua della patina è il suo contenuto di solidi; questa variazione è minima in un campo di contenuto in solidi variabili tra il 40% e il 50%, ma ad un contenuto di solidi del 60% circa, che è quello utilizzato normalmente per le applicazioni veloci, la ritenzione aumenta all'aumentare della percentuale di solidi.

La temperatura ha un ruolo fondamentale sulla ritenzione d'acqua, infatti, si è constatato che all'aumentare di essa diminuisce la ritenzione, perciò la temperatura deve essere controllata e regolata.

La formulazione di una patina non può essere sviluppata solo per la ritenzione d'acqua ma vanno esaminate e presi in considerazione anche la bagnabilità del supporto, il tipo di applicazione ed il sistema di essicca-

5. Prove sulla patina

Una volta mescolati i componenti in una soluzione di patina e fatta agitare per il periodo di tempo prestabilito essa viene sottoposta a delle prove specifiche per vedere la sua caratteristica prima di essere mandata sulla macchina patinatrice.

Le prove da eseguire sono le seguenti:

- **temperatura** (°C)
- **pH**
- **viscosità** (Pa.s)
- **secco** (%)
- **ritenzione d'acqua** (sec.)

Con queste prove di laboratorio si può ipotizzare il comportamento della patina prodotta sulla macchina patinatrice.

Nella formulazione di una patina si eseguono dei calcoli per stabilire un range di temperatura, pH, viscosità, secco e ritenzione d'acqua entro i quali la patina deve lavorare. A questo dopo ogni preparazione di patina devono essere effettuate queste determinate prove:

- la **TEMPERATURA** è misurata con un normale termometro che è immerso nel campione di patina prelevato fino a che la temperatura indicata non rimane costante.
- per il **pH** si usa uno strumento di laboratorio il "pH-ametro" che immerso anch'egli nel campione di patina prelevato c'indica sul display dello strumento il valore del pH della patina.
- il **SECCO** della patina viene calcolata dopo aver pesato di un piccolo campione di patina (qualche grammo) appena prelevato, poi questo campione viene introdotto in un essiccatore (stufa o forno a microonde) per un determinato tempo, poi si preleva il campione dall'essiccatore in cui è stato introdotto e si pesa di nuovo ripeten-

do l'operazione più volte fino al raggiungimento della massa costante, dopo di che si esegue un piccolo calcolo:

$$\text{SECCO \%} = \text{B/A} \times 100$$

A = massa in grammi tal quale
B = massa in grammi dopo l'essiccamento

- la **VISCOSITÀ** si misura con un altro strumento di laboratorio, il viscosimetro; il campione prelevato introdotto in un becker sotto il viscosimetro, si sceglie la girante in base alla viscosità teorica della patina da esaminare, impostando sul viscosimetro il numero della girante scelta e la velocità di misura (100 RPM). Poi s'immerge la girante nella patina fino alla tacca di riferimento e si avvia lo strumento per rilevare il valore di viscosità, dopo circa trenta secondi, solo quando ha raggiunto un valore costante. (questa misurazione dipende molto dal tipo di viscosimetro che si dispone in cartiera).
- la misura della **RITENZIONE D'ACQUA** dipende molto dal tipo di misurazione che ogni cartiera adotta visto che ci sono diversi metodi in circolazione. Un metodo di laboratorio effettua la determinazione colorando il campione di patina con un colorante acido di buona solubilità, collocato sulla patina una carta da filtro standard e osservando la permeazione della miscela colorata con uno strumento (un fotometro), eseguendo misure di riflettanza ad intervalli regolari di tempo e sommando (20 secondi), e calcolando il tempo impiegato dalla riflettanza a raggiungere un valore del 40%. Il tempo in secondi dall'applicazione della carta da filtro fino al punto in cui la riflettanza è diminuita al 40% viene considerato indicativo del valore di ritenzione d'acqua. Una tecnica ottica perfezionata si basa sul fatto che la riflettanza della carta diminuisce all'aumentare della penetrazione del fluido di una dispersione colorata posta sotto la carta. Questo tipo di prova presenta due vantaggi: che **la prova può essere eseguita sotto pressione** e che **l'applicazione delle leggi relative all'assorbimento e alla riflessione della luce rende possibile il calcolo dell'effettiva profondità di penetrazione nella carta**, da considerare nell'elaborazione dei dati ottici ai fini della determinazione del valore di ritenzione d'acqua.

6. Agenti che modificano ritenzione all'acqua e reologia della patina

I modificatori di ritenzione e reologia sono ampiamente usati nelle formulazioni di patina per la produzione di carte patinate.

Questa classe di additivi, chiamati “addensatori”, sono aggiunti per controllare e modificare due principali proprietà della patina: la ritenzione e la reologia, che hanno un ruolo importante nel controllo della macchinabilità, del peso di patina e delle proprietà ottico-meccaniche della carta patinata finita.

Perciò l'uso di tali additivi può essere determinante nella produzione di carta patinata, e viene riportato ai **WRRM** (Water Retention e Rheology Modifiers) attraverso questo capitolo.

I wrrm sono genericamente polimeri a medio-alto peso molecolare (intorno a 10.000 daltons) e sono solubili e rigonfiabili in acqua.

Ognuno di questi può essere considerato composto essenzialmente da un lungo polimero conosciuto come backbone, il quale ha attaccato un grande numero di gruppi funzionali idrofilici.

Questi gruppi funzionali che contribuiscono a dare l'affinità del polimero con l'acqua, sono, generalmente di tipo polare anionico come gli idrossili, o di tipo ionico come i Sali di acido carbossilico.

Alcuni di questi costituiscono alginati di sodio e CMC.

Grazie alla loro alta affinità con l'acqua e la buona idrodinamicità, i WRRM possono indirizzare e veicolare l'acqua della patina in base al dosaggio. La funzione svolta dai WRRM influenza anche il colore della patina che può aumentare grazie al suo addensamento.

Alcuni WRRM, per esempio possono alterare la struttura della patina attraverso l'interazione che essi hanno con il pigmento, con il lattice o entrambi.

Il risultato di questa interazione è il cambiamento di reologia apprezzabilmente con il consolidamento della patina.

Così mentre i WRRM sono presenti in piccola quantità nella carta patinata finita, essi influenzano enormemente ed in modo significativo le proprietà della patina.

Alcuni dei cambiamenti della struttura e della reologia della patina

influenzano l'applicazione della patina in macchina e le proprietà finali della carta.

La viscosità della patina favorita dai WRRM ostacola il movimento dell'acqua verso l'interno del substrato cartaceo riducendo perciò la diminuzione della quantità d'acqua dalla patina.

I WRRM controllano l'addensamento dei solidi durante l'applicazione sotto la barra, diminuendo i problemi di macchinabilità associati di solito all'eccessiva quantità di solidi.

Il controllo della viscosità favorita dal veicolo liquido può limitare la penetrazione dei fluidi e della patina nel supporto cartaceo, prima e dopo l'azione della barra la quale ancora e obbliga la migrazione della patina .

Tutti i polimeri idrosolubili capaci di modificare la reologia possono anche provvedere ad alcune funzioni come legare il pigmento alla fibra.

Alcuni di questi polimeri come amido PVA e proteine sono usati nella formulazione di patina come leganti e colleganti.

Per un particolare processo di patinatura, si cerca la migliore combinazione per un buon comportamento del flusso della ritenzione, della resistenza e del peso di patina utilizzando questi additivi che intervengono sulla struttura della patina in base alla grandezza molecolare e alla loro struttura chimica.

La scelta di un WRRM dipende di solito dalle proprietà specifiche del tipo di carta e del tipo di processo di patinatura usato.

L'economicità, la facilità d'utilizzo, la realizzabilità sono anche fattori determinanti nella scelta.

Commercialmente i WRRM utilizzati sono arginati CMC idrossietilcellulosa (hec) e alcali solubili o poliacrilati rigonfianti.

6.1 Meccanismo del rilascio dell'acqua

Il rilascio di acqua dalla patina al foglio interessa lo spessore della patina seguendo un movimento verso l'interfaccia patina carta.

Gli studiosi propongono almeno tre differenti forze che guidano la migrazione dell'acqua all'interno del substrato cartaceo.

Queste sono:

- pressione capillare, la quale guida l'acqua all'interno della carta;
- Pressione meccanica, all'ingresso dell'applicatore di patina dovuta dalla lama o dalla barra;
- vuoto, generato sulla superficie opposta della patina risultante dalla compressione della carta attraverso la lama o la barra ed il susseguente rilascio che genera un rigonfiamento che crea un effetto spugna che guida la migrazione dell'acqua dopo la lama o barra.

L'assorbimento dell'acqua dovuto alla pressione capillare avviene anche all'interno della carta dopo la patinatura. Esso è il motivo principale della migrazione dell'acqua durante il periodo dell'applicazione "dwell". Confrontando la percentuale d'acqua rilasciata dalla patina grazie alla pressione capillare, alla pressione meccanica e al vuoto, si noterà che è minima nella prima fase ed anche durante la pressione di migrazione. Se avviene quest'ultima nel processo di patinatura concepito, il rilascio dell'acqua è in piccola percentuale in confronto alla totale persa dall'azione della barra.

Questo è un caso particolare dei processi ad alta velocità che utilizzano applicatori "short dwell" dove il tempo di contatto tra carta e patina è breve.

La pressione che guida la migrazione dell'acqua sotto l'applicatore è più evidente con un flooded-nip dove la patina è soggetta ad una gran pressione positiva del nip.

Al contrario nei processi di patinatura che utilizzano una bassa pressione d'applicazione come nello short dwell o nel puddle applicator il rilascio d'acqua non è significativo.

Avviene anche una significativa diminuzione della pressione di migrazione d'acqua sotto la lama dove esiste una grande pressione.

In patinatura ad alta velocità e con alto contenuto di solidi, una volta formato il filter cake, dall'interfaccia patina carta può rilasciare una bassa quantità di acqua.

Alcune patine con alte percentuali di solidi mostrano un gran rilascio d'acqua dopo la lama.

L'acqua rilasciata prima e dopo la lama lisciante o la barra, possono entrambe incidere sulle operazioni di patinatura.

Il bisogno di un'adeguata ritenzione d'acqua prima della barra, è ovvio a causa del diretto impatto che essa ha sulla macchinabilità.

Infatti una eccessiva migrazione dell'acqua può causare il cosiddetto binder loss-migration (o migrazione per perdita obbligata) con una conseguente diminuzione della resistenza del foglio.

Mentre gli effetti dei WRRM conosciuti in passato, riducono la perdita di acqua prima e dopo la barra, l'esatto meccanismo riguardante la ritenzione d'acqua non è completamente conosciuto.

6.2 Meccanismi della ritenzione d'acqua

La migrazione dell'acqua guidata dalla pressione capillare o dalla pressione meccanica può essere significativamente rallentata aumentando la viscosità della fase liquida della patina. L'aumento di questa viscosità inibisce anche la migrazione del liquido dall'interno dello strato di patina alla superficie. Il più ovvio ed evidente meccanismo accettato per la ritenzione favorisce la viscosità della fase liquida grazie all'aggiunta di WRRM.

I più comunemente usati per l'aumento della viscosità del liquido purtroppo non si legano abbastanza fortemente alla struttura del pigmento della patina.

La quantità percentuale usata viene di solito determinata dalla viscosità finale della patina.

La ritenzione d'acqua è anche influenzata da altri fattori spesso in modo più evidente che non dalla viscosità della fase acquosa.

Il fenomeno della formazione del cake all'interfaccia foglio-patina è descritta facilmente anche se può avere un ruolo importante.

Questo meccanismo è importante nell'alta velocità e nelle applicazioni di patina con alto contenuto di solidi dove una certa quantità d'acqua tende a perdersi immobilizzando così i solidi nell'interfaccia carta-patina.

Per raggiungere questo tipo di ritenzione con i WRRM bisogna realizzare una patina ad un medio-basso contenuto di solidi per ottenere l'im-

mobilizzazione di essa.

Alcuni tipi di caolini che assorbono in particolare le idrossietilcellulose (hec), un tipo di WRRM, riescono a dare una buona ritenzione dell'acqua attraverso la formazione del cake.

Infine si potrebbe pensare che i WRRM agiscano anche come modificatori di reologia perché possono alterare le proprietà quali l'umidità e il consolidamento della patina.

Quando l'obiettivo è il controllo della ritenzione d'acqua i WRRM selezionati possono agire anche sulla reologia della patina determinando anche cambiamenti delle proprietà della carta patinata.

6.3 Modifiche della reologia

I WRRM comunemente usati per controllare la perdita d'acqua influiscono significativamente anche sul comportamento reologico della patina, infatti, sono stati eseguiti dei controlli al fine di spiegare la relazione che esiste tra la reologia e le proprietà della patina. Ad esempio si è scoperto che usare un appropriato WRRM facilita non solo il controllo della reologia ma anche lo sforzo di taglio e il peso di patina.

I WRRM influenzano fortemente anche la struttura della patina dopo l'azione della lama o della barra. Essi non solo aumentano la viscosità della patina attraverso un liquido più denso, ma alterano anche lo stato di flocculazione dei pigmenti e del lattice.

La reologia è fortemente influenzata dallo stato di flocculazione dei componenti della patina che agiscono sulle caratteristiche secco e umido della struttura della patina.

Ciò che può diminuire l'effetto dei WRRM sulla patina, dipende principalmente dalla loro interazione con i pigmenti, con il lattice e con la loro idrodinamicità in soluzione. Commercialmente i WRRM usati hanno un peso molecolare (mw) appartenente ad un intervallo che va da 10.000 ad oltre 1.000.000 daltons. Sostanzialmente la loro natura chimica differisce per il comportamento di tipo associativo che essi hanno nelle formulazioni di patina.

Tutti i WRRM usati in Nord America oggi sono di natura anionica o cationica.

Generalmente i WRRM anionici si adsorbono in modo minore al caolino e al talco che non quelli cationici poiché le forze repulsive tra i WRRM e la superficie del caolino è di tipo negativo. Un assorbimento maggiore avviene con i WRRM di tipo celluloso dato che il loro peso molecolare è diverso dagli altri WRRM. Il peso molecolare dei modificatori di reologia influisce anche sulla flocculazione del pigmento e dei lattici diminuendola ciò avviene soprattutto con pesi molecolari minori di 100.

Ai polimeri utilizzati che possiedono la caratteristica di bassi pesi molecolari vengono attribuite due proprietà:

- medio-basso adsorbimento del caolino;
- minore probabilità di diminuzione della flocculazione del caolino e del lattice.

WRRM aventi basso mw dispersi in fase liquida, non permettono un buon addensamento della patina formulata. Per alcuni di loro è stato osservato un tipo di comportamento particolare, cioè quello di fungere da colloid protettivi, deflocculando il caolino quando supera un certo sforzo di taglio.

Utilizzando agenti reologici a basso mw in piccola quantità in una condizione a basso sforzo di taglio la patina tende a dare una struttura non omogeneamente dispersa. Al contrario, in condizione d'alto sforzo di taglio, usando WRRM ad alto peso molecolare la dispersione aumenta dando una struttura più corretta perfino in formulazioni di patina con alto contenuto di solidi.

Comparando due patine diverse con la stessa natura chimica e con la stessa quantità di solidi, si è visto che si riesce ad ottenere una buona macchinabilità anche ad alta velocità al contrario si perde però in parte la buona pseudoplasticità della patina necessaria nel processo di patinatura.

Queste caratteristiche scaturiscono dal fatto che la patina contiene un minore quantitativo di WRRM a basso peso molecolare facendo in modo che al di sopra di un basso sforzo di taglio viene a mancare la struttura della patina per cui per ovviare a questo inconveniente è richiesta un'alta concentrazione alla stessa viscosità. Ciò però in fase di patinatura può scaturire il passaggio sotto la lama o la barra di un'eccessiva quantità di patina.

In questo caso intervengono i WRRM trattenendo l'acqua necessaria al

bilanciamento dei solidi nella patina e della viscosità della patina al di sopra della lama o della barra.

Al contrario i WRRM ad alto peso molecolare vanno a causare una maggiore flocculazione di patina, una grande idrodinamicità e un'alta tendenza all'assorbimento sul caolino.

L'effetto della flocculazione fino ad ora discusso, è particolarmente evidente nel caso di polimeri a grande catena molecolare adsorbenti al caolino come i pva, hec ed alcune proteine.

Un aumento della diminuzione della flocculazione dà una maggiore struttura della patina e una più alta viscosità ad un più basso sforzo di taglio. Il risultato di ciò è un maggiore addensamento e un migliore ancoraggio della patina.

Quando patiniamo ad intervalli di velocità diversi e non effettuiamo una scelta dei solidi, utilizzando WRRM a medio-alto peso molecolare generalmente otteniamo bassi spessori di patina.

La struttura di patina che si presenta sottoforma di fiocchi viene distrutta dallo sforzo di taglio meccanico che avviene durante la preparazione, il pompaggio, l'applicazione, ed infine la lisciatura.

Questo è particolarmente desiderabile nella realizzazione di carte lwc dove bisogna lasciare sulla superficie del supporto una bassa quantità di patina.

Ciò ci fa presumere che bisogna fare particolare attenzione nell'evitare resistenti strutture con fiocchi, dato che essa potrebbe non rompersi facilmente sotto l'imposto sforzo di taglio offerto dalla lama o dalla barra.

Un'alta resistenza del flusso, infatti, può dare l'instabilità della lama e dare susseguenti problematiche di macchinabilità soprattutto nel caso in cui si sta utilizzando una patina con alto contenuto di solidi e un'alta velocità di patinatura (combinazione di forte struttura a fiocchi con alta resistenza del flusso; tempo permesso per l'azione lisciante della lama intorno o minori di 0,0001 secondi). Utilizzando WRRM ad alto mw bisogna che si assicuri una macchinabilità accettabile una buona capacità di patinatura e una minore tendenza all'assorbimento del caolino.

Questi sono i fattori di cui il laboratorio deve tener conto e darne la priorità di controllo, perciò esso deve utilizzare dei test adatti per conoscere l'influenza dei differenti WRRM sulla ritenzione e sulla reologia della patina.

6.4 Ritentori d'acqua e modificatori di reologia

Commercialmente nell'industria delle carte patinate vi sono tre tipi di WRRM che sono:

- arginati;
- cellulosici;
- poliacrilati.

Questa sezione descrive la loro struttura chimica, le proprietà e l'utilizzo commerciale nell'applicazione per carte patinate.

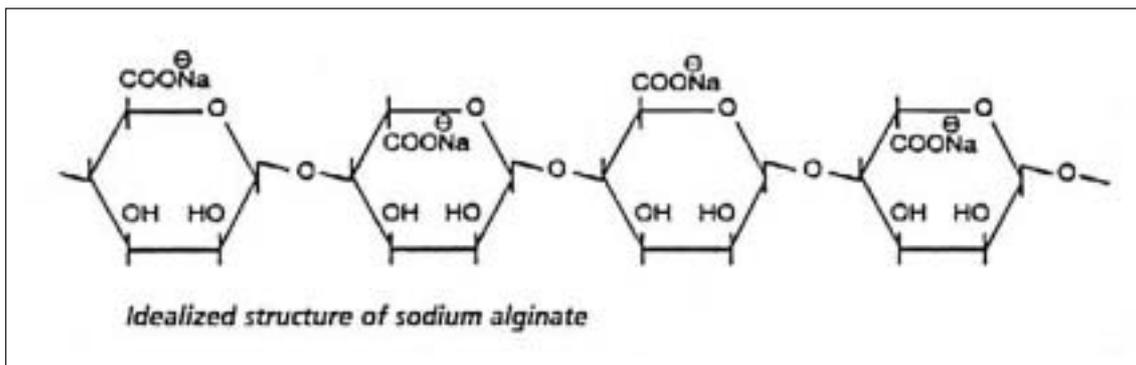
6.4.1 ALGINATI

L'algine è un polisaccaride naturale il quale è estratto da un'alga marittima del gruppo delle "Phaeophyceae".

Queste alghe sono raccolte in varie località costiere del mondo e trattate chimicamente a diversi gradienti di temperatura per poi ottenere gli alginati usati per la patinatura e altre applicazioni.

I polimeri degli alginati sono ricercati prevalentemente per l'uso in size-press e sono usati anche come WRRM per la formulazione di patine per cartoni.

Nonostante il prezzo relativamente alto comparato ad altri WRRM gli alginati, mantengono la loro presenza nell'industria della carta patinata.



L'alginato di sodio è un polimero anionico lineare costituito da unità di sale acido di sodio guluronico e residui di un sale acido di sodio mannuronico.

Il polimero dell'alginato consiste di segmenti di sale acido poliguluronico "block polimer", e di un sale acido di polimannuronico "block poli-

mer” e anche segmenti di combinazioni di acidi poliguluronico associato al polimannuronico.

I residui di questi acidi conosciuti e presenti negli alginati sono presenti come associati con ioni multivalenti, come calcio dissolto ed è questo che può influenzare la viscosità e la reologia di questi polimeri in soluzione. Per questa ragione gli alginati sono spesso usati nella patinatura della carta ed in combinazioni con agenti chelanti in altre applicazioni sotto forma di fosfati polivalenti, come calcio complesso, che danno maggiori prestazioni degli alginati.

La viscosità degli alginati di sodio data dalla concentrazione è in funzione della lunghezza del polimero ossia del grado di polimerizzazione ed è anche in relazione al rapporto dei residui di polimeri guluronici e mannuronici.

PROPRIETÀ

Una delle tante proprietà della carta patinata data dagli alginati è l'abilità nel promuovere la ritenzione d'acqua. Soluzioni d'alginati di sodio in acqua sono conosciute per la loro relativa bassa penetrazione in substrati porosi.

Questo rende gli alginati speciali per uso in size-press per l'applicazione di soluzioni d'amido sulla superficie della carta.

Quando invece gli alginati vengono impiegati in patinatura, tendono a contenere i pigmenti e ad agglomerarli sulla superficie della carta.

Le proprietà degli alginati fanno sì che essi siano utilizzati nell'applicazione di patina per cartoni dove il controllo della ritenzione d'acqua è importante viste le basse velocità e l'alta quantità di solidi in questo tipo di patinatura.

Altro vantaggio offerto dagli alginati è la capacità di aumentare i solidi, la collabilità del cartone, la buona formazione del film, proprietà che in alcuni casi aumenta la stampabilità.

METODI D'USO E UTILIZZI PRATICI

L'alginato di sodio è utilizzato di solito per i solidi di tipo granulare dove il prodotto può essere predisciolto in acqua e aggiunto nella soluzione della patina, o più tipicamente: quando si usa l'alginato di sodio granulare lo si impiega direttamente in patinatura dissolvendolo sul posto.

La dispersibilità dell'alginato di sodio appare evidente nella fase del processo di patinatura del cartone.

Naturalmente per ottenere diverse viscosità si utilizzano alginati diversi dove la loro scelta è basata sull'analisi dei relativi costi in rapporto alla facilità d'utilizzo e alle prestazioni. La viscosità della soluzione con gli alginati può in alcuni casi variare ed essere aumentata in base al dosaggio impiegato.

Utilizzando in concomitanza WRRM ed alginati il controllo della viscosità alta di una patina è molto più difficoltoso perché da un piccolo cambiamento di dosaggio o di struttura dei WRRM possono avvenire significativi cambiamenti della soluzione.

6.4.2 CELLULOSICI

La cellulosa è il maggior componente della carta. La cellulosa utilizzata come materia prima può essere convertita tramite processi chimici in polimeri solubili in acqua usati per il controllo della reologia e della ritenzione della patina.

La cellulosa è insolubile in acqua mentre i suoi derivati come carbossimetilcellulosa o l'idroetilcellulosa conosciuti anche come CMC e HEC sono solubili in acqua.

Questi derivati sono largamente impiegati come WRRM nella patinatura della carta.

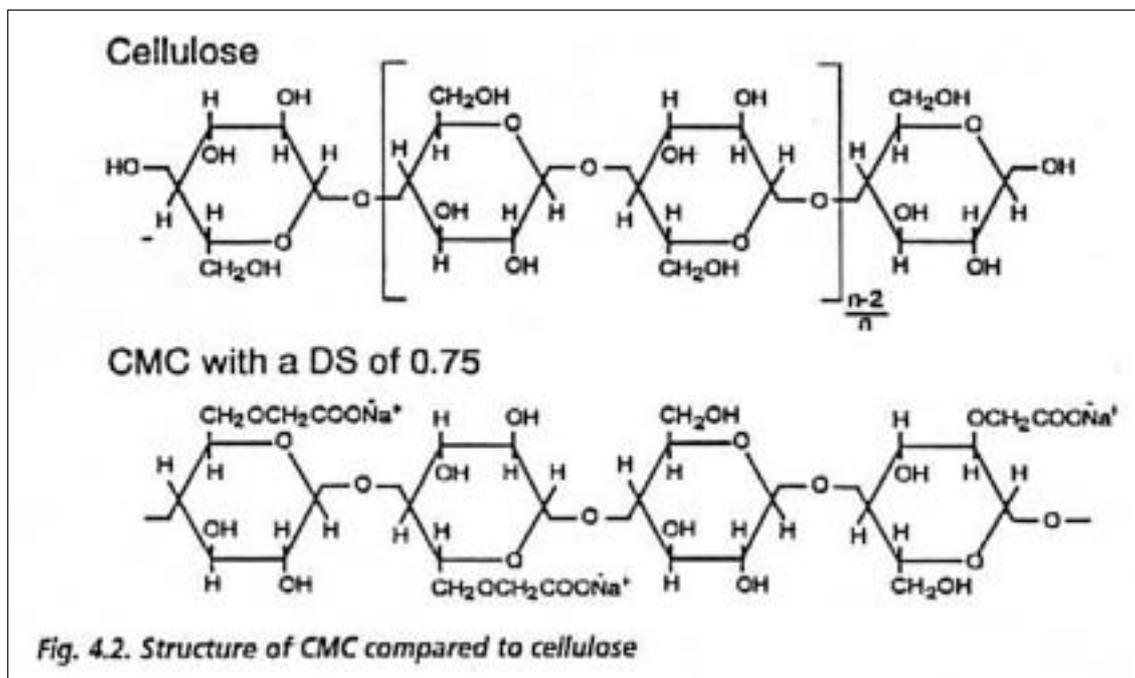
Altri derivati della cellulosa sono le metulcellulose, idroxipropilcellulosa e metilidroxipropilcellulosa e possono essere prodotti tramite vari processi chimici.

Altre classi di derivati provengono da modifiche idrofobiche e sono chiamati polimeri cellulosici. Ad oggi, nove dei tanti derivati cellulosici vengono puntualmente usati commercialmente dall'industria cartaria, specialmente nella patinatura della carta.

CMC

Per la produzione della CMC possono essere usate come cellulose tanto quelle provenienti dai linters di cotone quanto la cellulosa elementare. Per la produzione della CMC è utilizzato un processo chimico che converte una parte dei gruppi idrofili delle molecole della cellulosa in gruppi di sodio carbossilmetilico. Il polimero risultante è un polisaccaride lineare

anionico simile all'alginato di sodio ma con una differente stereometria. Un modello di CMC comparata con la cellulosa di provenienza è mostrato nella figura seguente.



La cellulosa, materia prima da cui parte la CMC, dopo la sua sintesi diventa come una miscela di alcune specie molecolari. Le stesse unità di glucosio di cellulosa può essere derivata da più di un gruppo carbossilico mentre altre unità rimangono irreattive. E' in uso di solito descrivere il grado di sostituzione del polimero con un numero indicativo detto ds con il quale si indica il grado della reazione.

Per una tipica CMC che è utilizzata nella patinatura della carta il grado di sostituzione ds si aggira intorno a valori che vanno da 0,6 a 0,9 il che vuol dire che per ogni 10 glucosio sostituiti ci sono 6 o 9 gruppi carbossimetilici.

Un basso valore di ds indica che una porzione di CMC può essere non solubile in acqua dandoci come risultato il fenomeno detto granulosità. Questa è evidenziata dalla presenza di particelle gelatinose di CMC che non si dissolvono in acqua perfino dopo prolungata agitazione. Questo fenomeno può essere indesiderato nella formulazione di patina e quindi i fornitori hanno cercato di minimizzare questo problema diminuendo al minimo la granulometria della CMC.

PROPRIETÀ

La CMC può essere utilizzata anche in soluzioni dove il pH si aggira in un intervallo piuttosto ampio, essa è anche più tollerante nei confronti degli ioni calcio e non richiede utilizzo d'agenti chelanti per il loro uso in patinatura.

Gli alginati, la CMC sono anche buoni alginti promotori della formazione del film dato che essi funzionano da colleganti nel processo di patinatura.

Comunemente le prestazioni risultanti dall'utilizzo della CMC nel controllo della ritenzione d'acqua è strettamente dipendente dalla sua estensione e dalla formulazione della patina che nel complesso di solito risulta accettabile.

Di solito utilizzando una CMC con medi-bassi valori di viscosità si riesce ad ottenere alti valori di tempo di ritenzione d'acqua. Questo normalmente è dovuto in parte all'alto dosaggio impiegato.

Il risultato d'alti valori di ritenzione d'acqua comparati con quelli ottenuti da CMC ad alta viscosità è anche dato dalla bassa assorbenza con il caolino. Entrambi questi fattori causano un'alta concentrazione del polimero in fase acquosa nella patina, il quale favorisce la ritenzione d'acqua.

UTILIZZI COMUNI E METODI D'USO

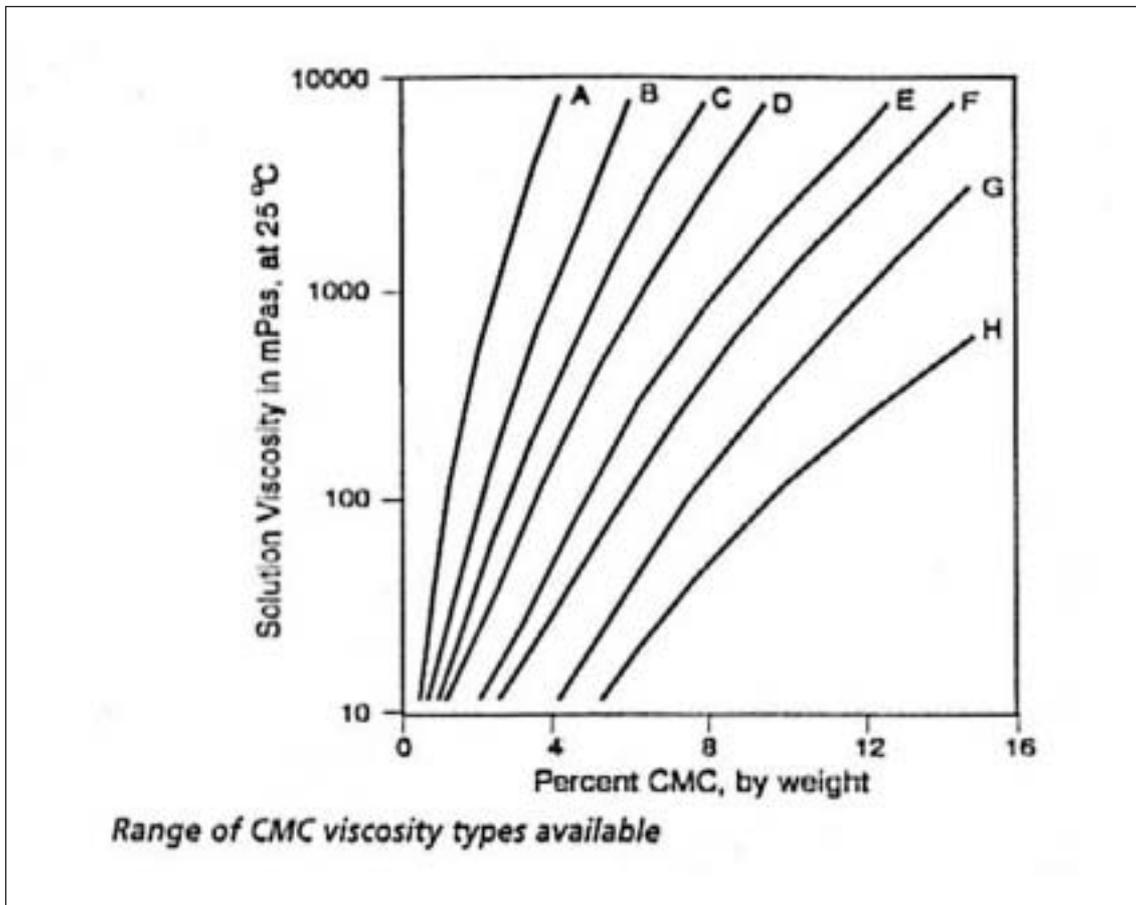
La CMC industrialmente è impiegata in modo predominante come WRRM nella formulazione di patina per carte patinate ed è anche impiegata nell'imbianchimento del cartone e nella patinatura del cartone riciclato.

Nelle carte di tipo lwc il suo uso è in quantità minore a causa dell'utilizzo dell'amido come legante-addensante primario.

La CMC è venduta in polveri fini o sottoforma granulare, ed è impiegata nella patinatura della carta dissolvendola prima in acqua e poi aggiungendola in quantità sufficiente in modo da raggiungere il valore di viscosità e di solidi stabiliti dalla formulazione.

Per quanto riguarda la CMC di tipo granulare, essa può essere aggiunta anche direttamente nella patina effettuando così la sua dissoluzione.

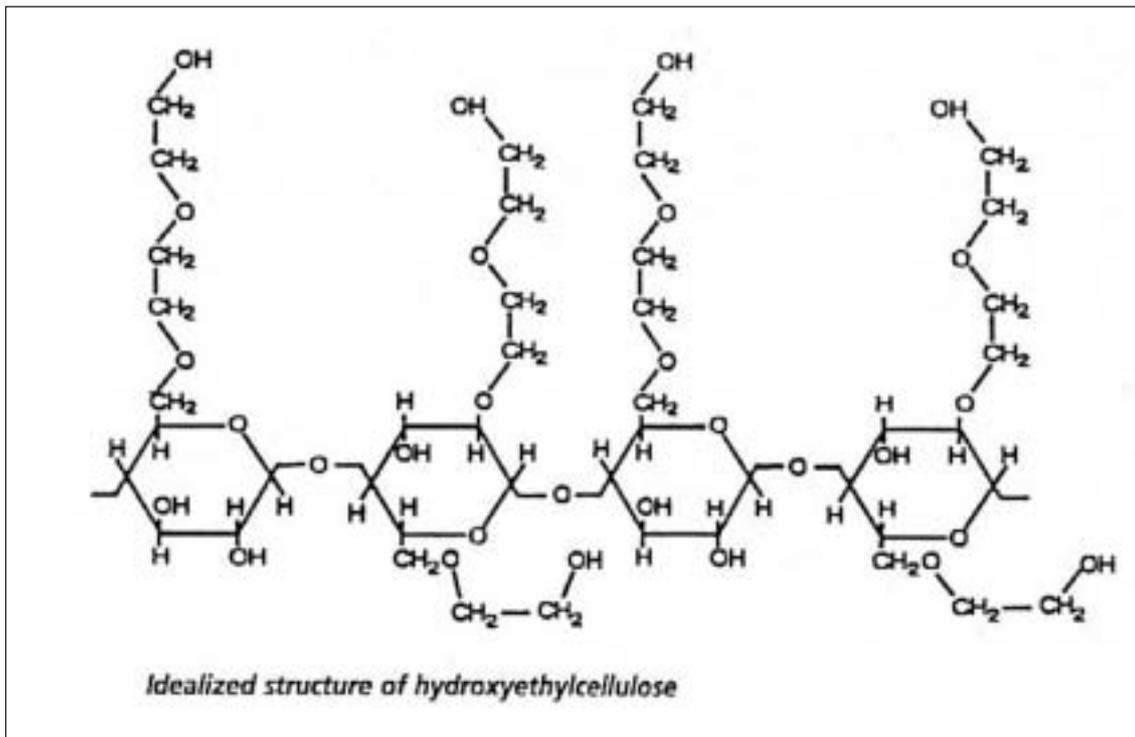
Gli intervalli di viscosità in rapporto al peso in percentuale della CMC sono raffigurati nel diagramma seguente.



Industrialmente il tipo di CMC usata prevalentemente è quella di tipo a bassa viscosità anche se per patine per carte particolari si utilizzano anche quelle a medio peso molecolare. Le prime sono impiegate soprattutto per formulazioni che richiedono alto contenuto di solidi mentre l'altro tipo è impiegato in quelle dove è richiesta un'alta proporzione in fase acquosa.

HEC

Gli hec sono derivati dalla cellulosa sottoforma cationica e solubili in acqua. Esso proviene dalla reazione prodotta tra la cellulosa e l'ossido di etilene, raffigurata nello schema seguente.



La quantità d'ossido d'etilene che occorre per produrre hec è espressa da una sostituzione molecolare detto ms. Tipicamente l'ms di un hec utilizzato commercialmente e si aggira in un intervallo che va da 2.0 a 3.0 moli di ossido di etilene per unità di glucosio della cellulosa.

PROPRIETÀ

Esistono sostanziali differenze tra gli hec e la CMC, i primi vengono assorbiti da parte del caolino in quantità maggiore della seconda corrispondentemente al grado del peso molecolare della CMC.

Confrontando delle carte patinate realizzate con un equivalente dosaggio di CMC e hec in modo da ottenere un'eguale viscosità si nota che le seconde danno un basso valore di ritenzione d'acqua. Nei casi in cui occorre un valore d'alta ritenzione d'acqua, bisogna aumentare il dosaggio dell'hec prodotto ad una bassa viscosità.

Analizzando due formulazioni di patina rispettivamente di hec e CMC

si nota che le prime danno in alcuni casi un più alto valore di assorbimento di inchiostro.

Questa è una caratteristica desiderabile soprattutto per alcuni tipi di cartone e carte patinate rotocalco; ciò fu attribuito alla lieve flocculazione dei pigmenti che viene indotta dagli hec.

Benché gli hec siano polimeri cationici solubili in acqua non sono diversamente influenzati dalle specie ioniche dissolte come calcio, ferro, ecc. presenti nella patina.

UTILIZZI COMUNI E METODI D'USO

L'impiego industriale degli hec è maggiore per la realizzazione di fogli di carta patinata, cartone bianchito e cartone riciclato.

Gli hec si trovano disponibili commercialmente in un ampio intervallo di viscosità che comprende lo spettro totale continuo della soluzione molto simile a quello della CMC.

Essi, in base alle caratteristiche, sono suddivisi per classi, per la facilità di dissoluzione e dispersione e per il tipo di trattamento superficiali e vengono commercializzati sottoforma di sospensione fluida con alto contenuto di solidi che offre un vantaggio in termini di utilizzo.

6.4.3 POLIACRILATI

Poliacrilati sono dei sintetici WRRM derivati dal petrolio che hanno trovato un uso significativo nella patinatura.

In generale essi sono alcali solubili o polimeri rigonfianti formati d'acido acrilico o loro sali i quali hanno affinità con l'acqua; di solito sono prodotti commercialmente come copolimeri contenenti acrilati e acido acrilico. Alcuni poliacrilati sono deboli "crosslinker" e si presentano sottoforma di microgel; la loro igroscopicità e il potere addensante possono dipendere dalla composizione chimica e dalla lunghezza del polimero.

PROPRIETÀ

Gli acrilati possono essere presenti sottoforma di solidi o d'emulsione, ma solo quest'ultima è utilizzata per la produzione di carte patinate.

Le emulsioni sono normali acidi, quindi gli acrilati o i gruppi d'acidi metacrilici non sono dissociati rendendo impossibile l'insolubilizzazione in acqua.

Aggiungendo una base (soda) ad una soluzione, l'emulsione è convertita in una miscela viscosa tipicamente usata nella formulazione di patina.

Questo è il risultato della ionizzazione dei gruppi acrilici-metacrilici al di sopra delle condizioni basiche le quali causano il cambiamento del polimero da fase dispersa a solvente acquoso.

A pH sufficientemente alto, i polimeri cambiano d'estensione a causa delle repulsioni intramolecolari o dell'effetto polielettrolitico.

Questo effetto evidenzia la sostanziale potenza di viscosità del poliacrilato. La solubilità in acqua dei poliacrilati composti di alcali rigonfianti dipende dal pH. La loro solubilità è generalmente bassa al di sopra dell'ambiente acido, alcuni dei gruppi acidi acrilici infatti non sono dissociati.

Il valore di pKa, che governa la dissociazione dei gruppi acidi acrilici, può variare significativamente in base alla composizione del polimero.

Tutti i poliacrilati commerciali, conosciuti e usati in patinatura sono solubili in ambienti dove il pH è intorno a 8. Grazie alla loro natura di tipo alcalo-rigonfiante, essi possono essere acquistati e depositati sotto forma di emulsioni liquide, le quali sono più convenienti e maneggiabili rispetto ai prodotti venduti in forma secca.

All'interno di cartiere che producono lwc i poliacrilati sotto forma liquida sono molto apprezzati dato che esse dispongono di cucine patine che utilizzano pompe etine di stoccaggio totalmente automatiche.

La maggior parte dei prodotti venduti commercialmente ed usati in patinatura hanno un mw che va da 100 fino a valori più alti.

Questo tipo di wrm trasporta degli anioni che si modificano al di sopra delle condizioni basiche rendendoli molto meno adsorbibili dai caolini.

Il loro alto valore di mw permette generalmente un'alta efficienza nell'addensamento essendo molto simili alla CMC anche se di peso molecolare alto. Solitamente le proprietà della soluzione con poliacrilati, non è sensibile alle variazioni della temperatura, anche se l'effetto rigonfiante e l'effetto polielettrolitico che determinano il controllo della viscosità sono altamente sensibili al pH e al contenuto di sali del veicolo della patina.

Le precauzioni da prendere per le patine realizzate con poliacrilati, consistono nel controllare rigorosamente il pH e nel controllare la presenza e la quantità di ioni multivalenti che potrebbero causare la precipitazione del poliacrilato.

UTILIZZI COMUNI E METODI D'USO

Le emulsioni di poliacrilati, vengono usate commercialmente nella produzione di carte e cartoni patinati. Essi sono comunemente dosati in un intervallo che va da 0,15 a 1,0 parti per 100 parti di pigmento: dosaggio che è strettamente dipendente dalla composizione dei solidi, e dall'altro tipo di WRRM usato all'interno della formulazione. La patina risultante da tale formulazione è di solito fluida e densa. L'emulsione viene di solito aggiunta alla fine della patina, allo scopo di addensarla e portarla al giusto valore di viscosità brookfield.

Al fine di controllare il valore di pH importante per l'emulsione, si aggiunge una base, di solito soda, per conferire alla patina un livello di pH tra 8-9.

6.4.4 ASSOCIATIVE THICKENERS

Il termine associative thickeners è relativamente nuovo nell'industria della carta patinata; infatti è stata coniata dalla terminologia water borne proveniente dall'industria delle vernici, dove thickeners mostra un comportamento associativo specialmente nelle patine a base di lattice.

Tramite un'esperienza fatta da E. Glass nel 1988 si è visto che alcuni thickeners sintetici utilizzati nelle vernici di lattice erano anche adatti nella patinatura.

Ultimamente sono stati studiati altri tipi di prodotti derivanti da base cellulosica sono stati sviluppati per essere applicati alla carta.

Gli act mostrano le stesse proprietà desiderabili per un'alta velocità di patinatura dove il comportamento associativo è unico.

Non riporteremo l'uso commerciale d'alcuni tipi di thickeners ma le loro interessanti proprietà e applicazioni nel trattamento superficiale sopra indicato. La maggior parte degli associati come thickeners sono modificati idrofobicamente; infatti la sostituzione di molecole idrofobiche sui polimeri solubili in acqua dà un aumento della loro affinità con il veicolo. Questa è la dissoluzione delle molecole dei polimeri che avviene all'interno di un'altra soluzione attraverso legami idrofobo-idrofobo. Il risultato di quest'associazione intermolecolare è l'aumento della grandezza idrodinamica del polimero il quale aumenta la viscosità della soluzione. Questo ci fa presumere che avremo un'alta efficienza dei thickeners tramite polimeri di media e alta lunghezza. I legami che intervengono nell'associazione idro-

fobica sono delle forze di coesione di due tipi o forze di London o legami Van der Waals.

Il risultato di tali legami è una struttura che in soluzione o in sospensione indotta dall'associazione idrofobica può essere rotta con una media bassa energia. Questo è un fattore molto importante nella patinatura della carta ad alta velocità dove la barra può livellare altamente la patina.

Gli aggregati sintetici thickeners discussi da Glass possono essere suddivisi in due classi: la prima comprende una varietà di heur; l'alta classe include emulsioni d'alcali rigonfianti con idrofobi modificati.

Gli heur sono prodotti conosciuti nell'industria dei lattici per vernici e sono di solito a basso peso molecolare (mw) essi contengono delle sostanze idrofobe alla fine della catena polimerica idrofilica.

Le associazioni di tali polimeri cambiano in base alla lunghezza lineare; heur di solito aggregati con i lattici sono responsabili delle prestazioni nella formulazioni delle vernici. I lattici utilizzati per le patine contenenti heur sono in grado di conferire un buon livellamento della patina che è una delle proprietà desiderate nel processo di trattamento della carta.

Per alcuni di questi prodotti si notano diverse proprietà reologiche che sono uniche dei lattici utilizzati nelle vernici ma che non si notano nelle patine dove la concentrazione del lattice è molto bassa. La proprietà di livellamento impartita dagli heur può essere uno svantaggio visto che ciò è seguito da una bassa quantità di patina. Alcuni aumentano allora la quantità dei thickeners in modo da migliorare il loro effetto.

I prodotti hase sono poliacrilati modificati basicamente e idrofobicamente e sono fortemente adsorbiti dal caolino e daranno grazie al loro alto mw un'efficienza di tickining maggiore nella carta patinata.

Gli associati cellulosici act sono anch'essi prodotti modificati idrofobicamente da cellulose ed eteri che sono testati per l'applicazione per la carta patinata. Gli act permettono anche un'associazione con il caolino e con il lattice di stirene-butadiene. L'unico comportamento associativo è mostrato dall'aumento della patina fluida sopra lo sforzo di taglio accompagnata da una migliore struttura dopo lo sforzo meccanico.

Gli act rappresentano un nuovo tipo di WRRM dai quali si può ottenere una buona patina, buona macchinabilità ed alta velocità di patinatura. Questi tipi di prodotti sono adatti per le formulazioni di patine per lwc.

6.4.5 EFFETTI DI ALTRI ADDITIVI

Abbiamo visto che i WRRM sono additivi di tipo primario nella patina che controllano la reologia mentre altri tipi di additivi servono per dare altre caratteristiche al flusso. Tra questi quelli che possono modificare la patina sono i disperdenti e gli insolubilizzanti.

L'effetto dei disperdenti è quello di rendere la patina la più omogenea possibile, e quando ne usiamo una giusta quantità esso ci aiuta nella deflocculazione del pigmento e perciò conferisce una minore viscosità alla patina, al contrario utilizzandone un'eccessiva quantità esso crea un aumento di viscosità.

Inoltre i disperdenti possono influenzare l'adsorbimento nei confronti del caolino dei WRRM che a loro volta influenzano la reologia della patina.

Questi prodotti sono usati anche per prevenire la formazione d'eccessive bolle d'aria che sono problematiche sotto la lama, perché l'intrappolamento di queste può influenzare la viscosità della sospensione in base alla quantità e alla proprietà del flusso.

Naturalmente non è trascurabile la scelta di un disperdente che dovrà avere compatibilità con gli altri componenti della patina.

Ad esempio, considerando degli insolubilizzanti per amido, per proteina di soia o caseina, essi nelle formulazioni offset possono causare un eccessivo aumento della viscosità. Questo effetto è particolarmente evidente con prodotti a base di formaldeide usata per prodotti che vanno ad alta temperatura e con alto dosaggio.

Le resine come anidridi stireniche e maleiche possono anch'esse causare un aumento della viscosità.

Il risultato di queste considerazioni è che bisogna scegliere accuratamente ed analizzare le eventuali reazioni con gli altri componenti della patina in modo da non avere brutte sorprese come viscosità non stabile, cattiva reologia e pessima macchinabilità.

7. La patinatura a film-press

7.1 La film-press

Per il trattamento superficiale in particolare quello di patinatura in film-press è necessario avere un'ottimizzazione del processo stesso ma in particolare bisogna ottimizzare la formulazione della patina ed il supporto cartaceo.

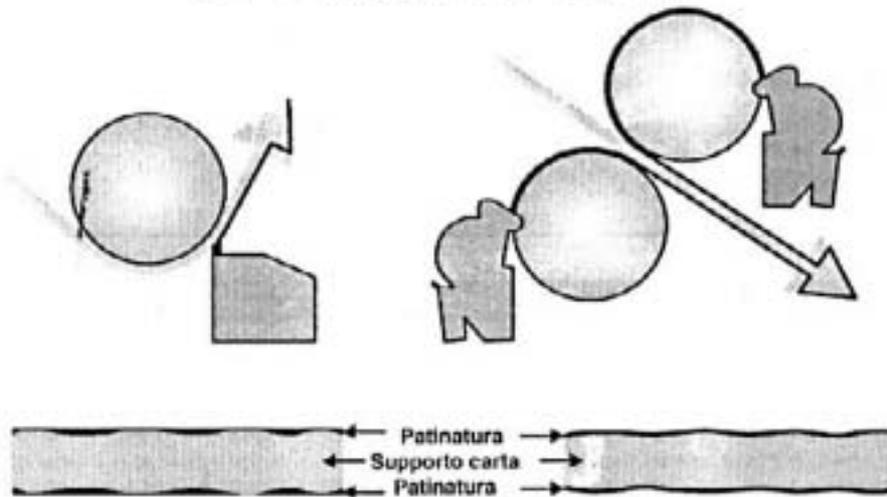
Ottimizzare la formulazione della patina significa regolare la ritenzione d'acqua della patina in modo che la perdita d'acqua della stessa sia seguita da un'elevata immobilizzazione del film di patina applicata sulla pressa, in modo che lo strato non immobilizzato sia il più ridotto possibile e ciò per ridurre le sue proprietà viscoelastiche.

Il supporto cartaceo deve avere la caratteristica di mantenere il più possibile in superficie lo strato di patina evitando al massimo la penetrazione all'interno del foglio lasciando penetrare quasi solo l'acqua.

La film-press ha la caratteristica di patinare entrambi i lati del supporto mantenendo una velocità di applicazione elevata e occupando poco spazio, quindi applicabile on-line con la macchina continua, ma questa soluzione sta prendendo piede solo negli ultimi anni perché in principio il problema principale era la separazione dello strato immobilizzato dalla pressa, che provocava il danneggiamento della superficie patinata.

La patinatura in film-press permette un notevole miglioramento della macchinabilità della carta finita e si differenzia da una normale patinatrice a lama per la migliore copertura del supporto perché nella patinatrice a lama abbiamo un livellamento della patina, mentre con l'applicazione a film la patina segue l'andamento della superficie fibrosa con le conseguenti rugosità.

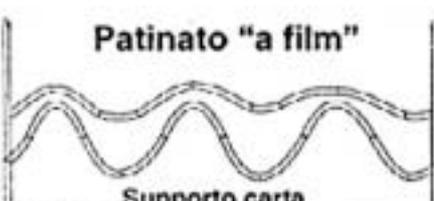
Patinatura "a lama" vs. Patinatura "a film"



Coated wood containing paper grades

Struttura carta patinata

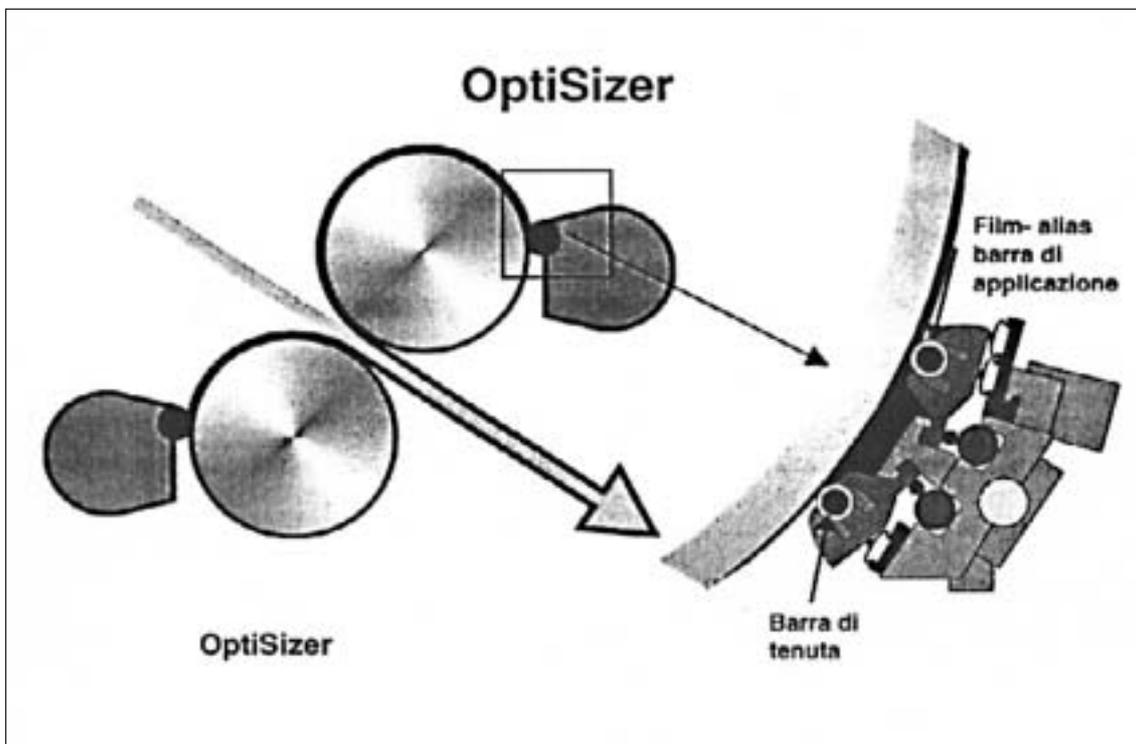
Caratteristiche carta patinata

<p>Patinato "a lama"</p>  <p>Supporto carta</p>	<ul style="list-style-type: none"> + Superficie patinabile liscia - Variazioni nello spessore di patina alte
<p>Patinato "a film"</p>  <p>Supporto carta</p>	<ul style="list-style-type: none"> + Variazioni nello spessore di patina basse + Buona copertura delle fibre - Superficie da patinare più ruvida

Le esperienze maturate negli ultimi anni indicano che questa macchina ha un range d'apporto patina che va da 3gr/m² fino a 15 gr/m² per lato con patine aventi un contenuto di solidi che va tra il 40% ed il 65%, con velocità che vanno da i 300 m/mim. ai 1200 m/min.

Il processo di trasferimento del film di patina sul supporto cartaceo è legato alla quantità di patina applicata sulla superficie della pressa, al suo trasferimento sul supporto, al tempo disponibile per questo trasferimento e alle proprietà di assorbimento del supporto.

Con questi parametri corretti non si avranno i fenomeni di misting e orange-peel normalmente lamentati e riusciremo a raggiungere senza problemi le caratteristiche superficiali richieste ad una LWC.



7.2 Principio operativo della tecnica di applicazione con film-press

Il principio operativo è diviso in due fasi, nella prima fase il film di patina viene applicato sulla pressa mentre nella seconda esso è trasferito al nip ed al supporto base.

7.2.1 APPLICAZIONE DEL FILM SULLA SUPERFICIE DELLA PRESSA

L'applicazione del film di patina sulla pressa è fatta tramite barre il cui diametro oscilla tra i 14 mm e i 35 mm.

Ciò permette di avere un eccellente profilo e livellamento della patina stessa senza nessuna tendenza alla formazione di righe. Le barre possono essere rigate, spiravate o lisce: proprio per quest'ultima tipologia c'è una tendenza ad utilizzarle con diametro elevato per patine ad alto contenuto di solidi.

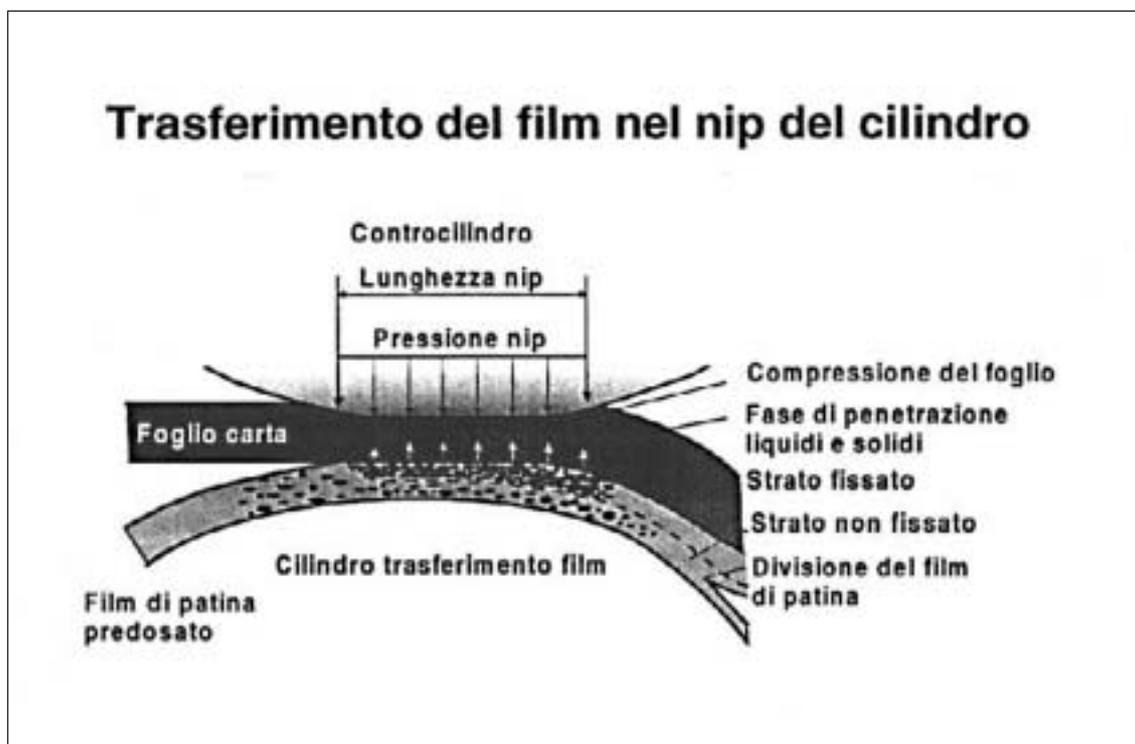
Per evitare problemi come l'arrivo di bolle d'aria sotto la barra essa è stata messa in una camera pressurizzata così da avere una regolare distribuzione del film di patina.

La barra lavora secondo un principio volumetrico ed idrodinamico dove le forze provocate dalla patina tra la pressa e la barra, determinano un autolivellamento ed il profilo dello strato di patina; normalmente per avere un regolare profilo trasversale del film di patina applicato sulla pressa, la barra deve avere una pressione che oscilla fra 0,8 BAR e i 2 BAR: ed è proprio in questo range che bisogna lavorare per regolare la quantità di patina dosata sulla pressa.

7.3 TRASFERIMENTO DEL FILM DALLA PRESSA AL FOGLIO

Durante il tempo di contatto al nip normalmente nell'ordine dei millisecondi, la patina è parzialmente drenata dalla pressione applicata.

Con questa pressione nel nip il pigmento forma un filtercake sulla superficie del supporto mentre la fase liquida penetra dentro di esso.



Prima del nip sulla pressa abbiamo il film di patina dosato, chiamato anche premeted-film, e all'aumentare della quantità, il basso contenuto di solidi e la bassa viscosità possono portare alla formazione di scie e gocce di patina dopo il nip (misting), che porteranno poi ad un'irregolare distribuzione dello strato di patina dovuta alla ricaduta di microgocce sulla superficie. Nel diagramma seguente si può vedere la maggiore tendenza alla formazione di misting, all'aumentare del premeted-film, per due patine con differente contenuto di solidi.

Questo fenomeno sembra legato al problema di bleeding della patinatura a lama. I parametri su cui lavorare per l'eliminazione o la riduzione del difetto di misting sono:

- regolare la ritenzione all'acqua della patina ed il suo contenuto di solidi;
- regolare la pressione ed aumentare il numero di giri della barra;

- utilizzare una pressa con un rivestimento più soffice;
- utilizzare pigmenti con bassa anisotropia (low aspect-ratio).

Invece dopo il nip, a seconda dei casi, il 10-40% del premetered-film rimane sulla pressa a causa del film-splitting nello strato liquido della patina.

La patina sulla superficie del supporto può essere divisa in due strati:

- uno strato di pigmento immobilizzato nel quale i voids sono riempiti d'acqua e legante;
- uno strato di patina liquida con lo stesso contenuto di solidi della patina predosata sulla pressa.

Quindi in base alla velocità, e al tempo di contatto al nip deve essere regolata la ritenzione d'acqua della patina e l'assorbimento del supporto cartaceo perché, maggiore è la velocità e minore dovrebbe essere l'acqua che penetra nella carta base, perché altrimenti l'accelerazione del liquido durante la filtrazione attraverso il filtercake sarebbe così alta che renderebbe impossibile una uniforme immobilizzazione della patina.

Mentre quando, dopo il nip il film-splitting lascia sul cilindro uno strato uguale o superiore a quello depositato sul supporto, si hanno problemi di buccia d'arancio e superficie non uniforme.

Mentre una eccessiva accelerazione della patina al nip può anche causare dei movimenti trasversali dello strato che sono causa di una struttura irregolare e proprio per questa ragione si ha la tendenza ad utilizzare presse con un rivestimento più soffice (30-60 P.J.).

7.4 Rapporto di trasferimento

Il rapporto di trasferimento tra la patina applicata sulla superficie della pressa e quella trasferita sul supporto cartaceo è definito dalla seguente equazione:

$$\text{TRANSFERT RATIO} = (CW \times 100) \times (X \times m)^{-1}$$

CW = peso patina gr/m²

X = contenuto di solidi %

M = peso premetered film

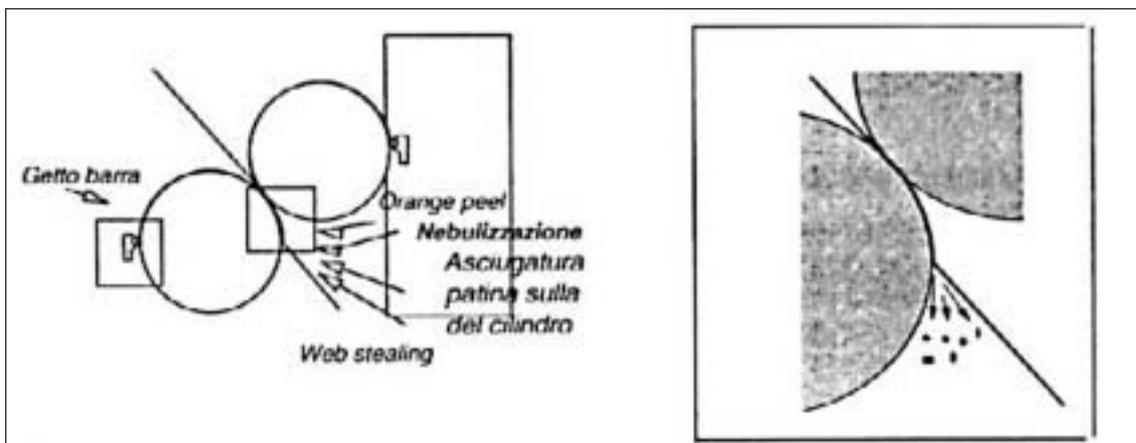
Quando il supporto è troppo poroso e scollato, abbiamo una profonda penetrazione della patina all'interno del contesto fibroso e provoca problemi qualitativi di stesura dello strato di patina.

Dall'altro lato, una patina con alto contenuto di solidi, pigmenti fortemente anisotropi, quindi piccola distribuzione di particelle e bassa ritenzione d'acqua potrà determinare anch'essa una eccessiva penetrazione.

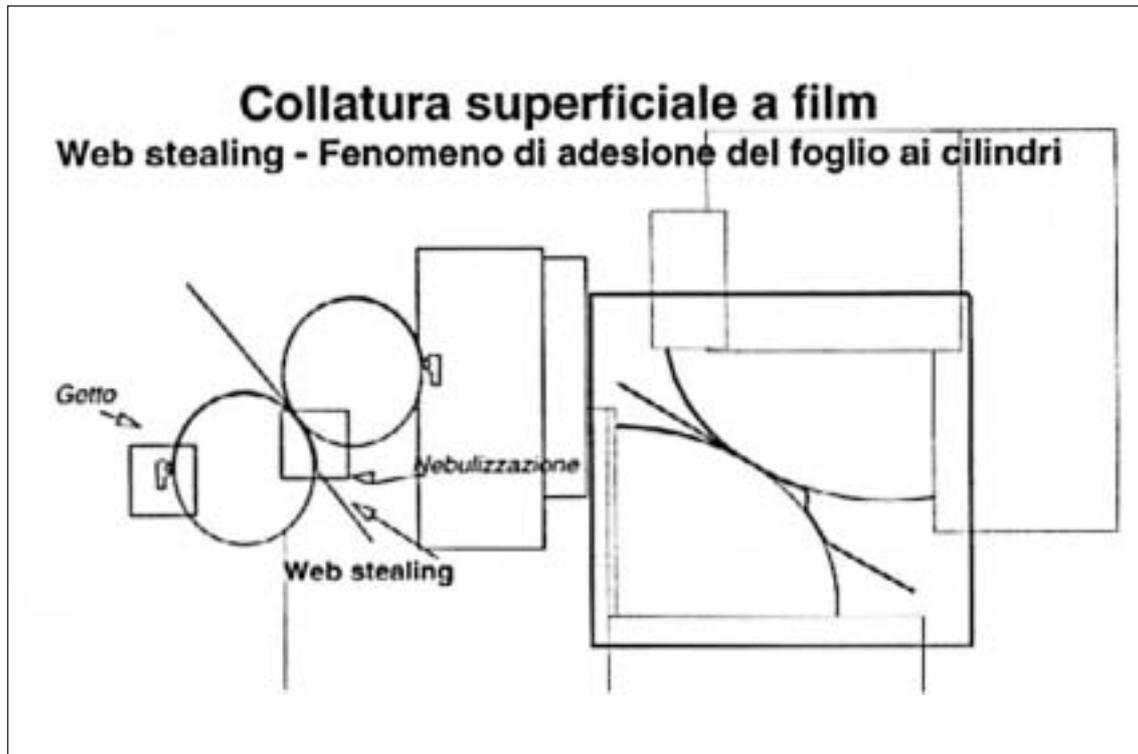
Con macchine a bassa velocità, ad esempio, una patina con bassa ritenzione all'acqua può essere totalmente immobilizzata senza lasciare un piccolo strato non immobilizzato per il film-splitting causando possibili difetti in superficie dove si osserveranno dei tratti di patina secca sulla pressa.

7.5 Rilascio del foglio dopo il nip

All'uscita del nip il foglio segue sempre una delle due presse.



Per evitare fluttuazioni da un cilindro all'altro, (web-stealing), bisogna tenere sotto controllo la viscosità aumentando la stessa sulla pressa che il foglio segue all'uscita del nip.



Sono stati condotti studi sui fattori che influenzano il punto di rilascio del foglio dopo il nip (release-point) in quanto esso è un fattore molto importante per la runnability e l'aspetto superficiale della carta.

Ne è risultato che le caratteristiche della patina sono molto importanti: ad esempio una patina contenente caolino come pigmento permette un rilascio del foglio anticipato comparato con patine contenenti carbonato di calcio.

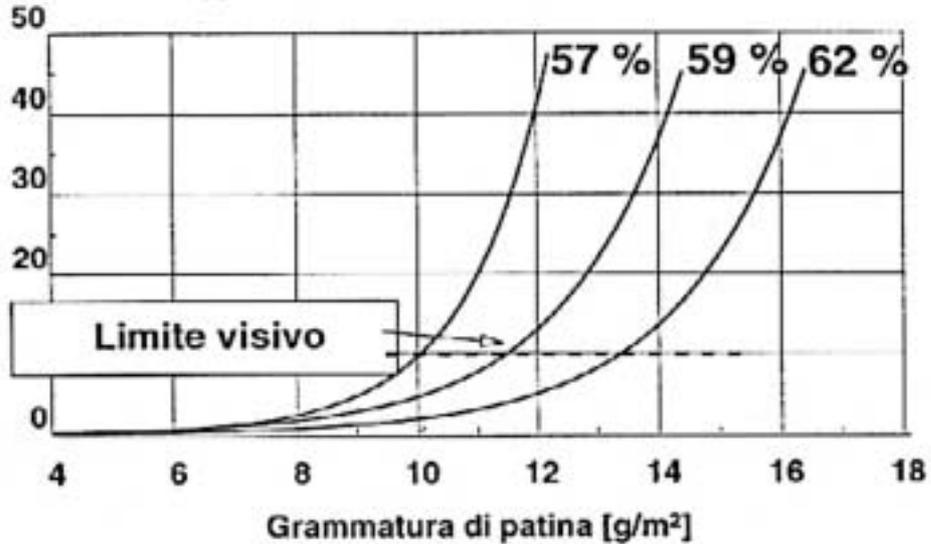
Questo è dovuto al fatto che il carbonato ha una maggiore differenza tra il contenuto di solidi iniziale della patina ed il contenuto di solidi dello strato di patina immobilizzato dopo il nip rispetto al caolino.

Per contro, anche se da un distacco ritardato rispetto al caolino, il carbonato ha la caratteristica di sviluppare sopra lo strato immobilizzato un film umido più omogeneo, ne facilita il distacco provocando minori danneggiamenti alla superficie e migliorando l'orange-peel.

Si è notato anche che all'aumento della velocità si provoca l'aumento della distanza del punto di rilascio, e si riduce il tempo di contatto del nip.

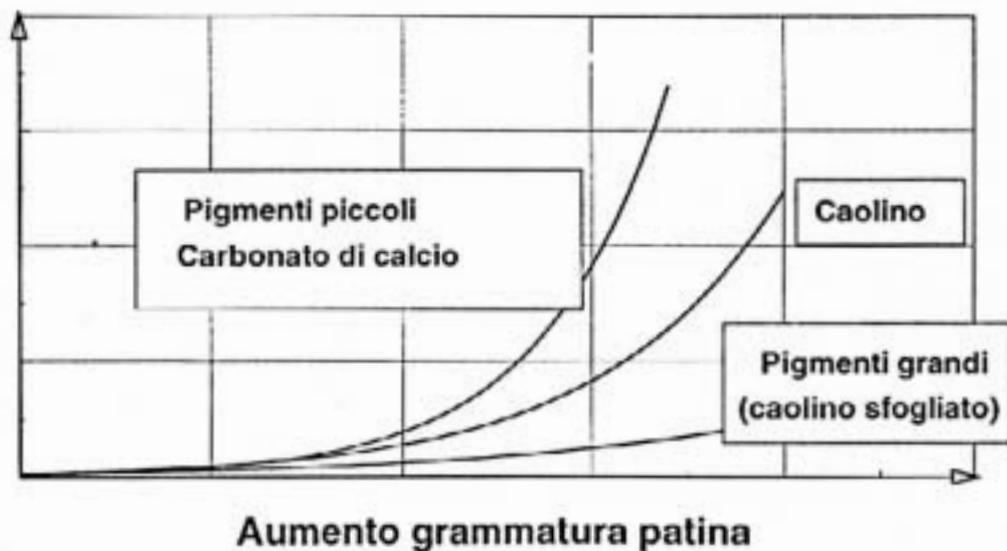
Funzionalità della patinatura a film

Quantità di nebbia [g/min]/A4



Funzionalità della patinatura a film

Aumento nebulizzazione



7.6 Asciugamento della patina

Dopo aver dosato il nostro film di patina sul supporto cataceo, questi due elementi insieme vanno verso la fase d'asciugamento.

Normalmente sono tre i sistemi d'asciugamento usati oggi e sono:

- raggi infrarossi;
- flottatori ad aria calda;
- cilindri essiccatori.

Essi sono scelti non solo per lo spazio disponibile ma principalmente perché numerose caratteristiche come profilo e livello d'umidità, spessore, liscio, lucido, stampabilità, opacità ed curling sono influenzati dal tipo d'asciugamento adottato.

L'asciugamento della patina con raggi infrarossi ci interessa più da vicino visto che la patinatrice installata in macchina continua ha una sezione di asciugamento a infrarossi seguito da una batteria di cilindri essiccatori.

Essi sono costituiti da elementi a piastra assemblati per tutta la larghezza del formato massimo costituiti in file normalmente accoppiate.

Gli infrarossi usano alte percentuali di lunghezza d'onda corta raggiungendo temperature che superano i 2000 °C con una ventilazione forzata cioè immissione e aspirazione di aria per l'asportazione dei vapori.

Questo sistema permette un rapido trasferimento d'energia termica direttamente sul foglio di carta con un'efficienza di asciugamento calcolata tra il 40% e l'80% dell'energia consumata, con punte di 1 kg di acqua evaporata per ogni kwh applicato.

In ogni modo bisogna trovare sempre il giusto equilibrio, perché il lattice che si trova nella patina applicata al supporto ha la tendenza a migrare per punti, o all'interno del supporto oppure in superficie creando il problema del mottling quando è sotto l'azione di forze intermolecolari.

Quindi se l'evaporazione è troppo veloce il lattice tende a seguire l'acqua evaporata accumulandosi in maniera irregolare in superficie, mentre se è troppo lenta avremo la penetrazione nel supporto per punti, impoverendo così la regolarità superficiale.

Bibliografia

- **“Introduzione alla fabbricazione della carta”** - (Aticelca);

- **Ing. Mario Berra**
(RELAZIONE TENUTA AGLI ALLIEVI 9[^] CORSO PER TECNICI CARTARI DI VERONA);

- **Dott. Mirko Chinni**
(RELAZIONE TENUTA AGLI ALLIEVI 9[^] CORSO PER TECNICI CARTARI DI VERONA);

- **Prof. Alberto Scandolara**
(RELAZIONE TENUTA AGLI ALLIEVI 9[^] CORSO PER TECNICI CARTARI DI VERONA);

- **Dott. Alessandra Bogliano**
(RELAZIONE TENUTA AGLI ALLIEVI 9[^] CORSO PER TECNICI CARTARI DI VERONA);