



Inchiostri per stampa su supporti flessibili.

Composizione indicativa degli inchiostri poliuretanic per rotocalco e flessografia.

La stampa su *films* plastici pone vari problemi che non riguardano la stampa su carta e altri supporti assorbenti. Occorre formulare inchiostri in grado di aderire alle superfici lisce e impenetrabili e in alcuni casi, come ad esempio per i *films* poliolefinici, occorre effettuare un pretrattamento a causa dell'inerzia delle superfici. D'altro canto, l'eccessiva adesione sul supporto può provocare rigonfiamento del *film*, perdita delle proprietà meccaniche ed un' indesiderata appiccicosità dello stampato.

Oltre alle proprietà di adesione e coesione, si richiede spesso che l'inchiostro sia lucido, flessibile, che asciughi rapidamente, sia resistente alla termosaldatura e soprattutto che non contenga specie in grado di migrare attraverso il supporto plastico rischiando di alterare il contenuto dell'imballaggio. Tali requisiti assumono diversa rilevanza a seconda delle applicazioni. Ad esempio, per gli inchiostri destinati alla stampa interna si richiede soprattutto una buona affinità con l'adesivo utilizzato, mentre è trascurabile l'effetto lucido.

La composizione degli inchiostri per la stampa su imballaggio flessibile differisce in funzione della tecnica di stampa utilizzata. Il contenuto **secco**¹ degli inchiostri rotocalcografici varia indicativamente dal 21 al 54%, quello degli inchiostri flessografici va dal 22 al 59%. Nella stampa rotocalco si ha l'inchiostaggio diretto del rullo inciso che passa sul *film*, in flessografia il trasferimento dell'inchiostro al *film* avviene in diversi passaggi e ciò comporta l'esigenza di una maggiore percentuale di residuo secco.

Altra fondamentale differenza tra gli inchiostri rotocalcografici e flessografici, è costituita dai **sistemi-solvente** utilizzabili nei due casi. La scelta dei solventi dipende fondamentalmente dalle loro

¹Il contenuto *secco* o contenuto solido è la porzione espressa come percentuale di sostanze solide presenti nella dispersione.

caratteristiche intrinseche, come la capacità di solubilizzare le resine e la loro rapidità d'evaporazione. In Italia, restrizioni normative in materia ambientale, ed in particolare relative al recupero dei solventi, spingono i produttori d'inchiostro all'utilizzo di un sistema monosolvente per la stampa rotocalco. Viene usato generalmente solo acetato d'etile (recuperabile a fine processo tramite opportuni sistemi)² a cui talvolta viene aggiunta una modesta quantità (max 4-8%) di alcol etilico o isopropilico quando si ha la necessità di *rallentare* l'inchiostro³. Nella stampa flessografica, meno veloce della prima e in cui è necessario mantenere più a lungo il *film aperto*, ossia favorire la distensione del *film* agevolando l'evaporazione omogenea del solvente, si tende ad utilizzare un sistema bisolvente. Se si stampa con gomma resistente agli esteri⁴, una valida soluzione consiste nell'usare una miscela costituita al 30% di acetato d'etile e al 70% di alcol etilico (solvente più lento)⁵ o, alternativamente, una miscela all'80% di alcool e al 20% di etile acetato⁶.

La **SINTOCHEM** propone sempre prodotti monosolvente (acetato d'etile), per andare incontro alle esigenze di recupero solvente dei propri clienti.

Le norme che limitano l'emissione di inquinanti nell'atmosfera hanno portato ad analizzare la possibilità dell'utilizzo di **inchiostri all'acqua** o miscele acqua-alcoli. Purtroppo le elevate velocità raggiunte nella stampa dell'imballaggio flessibile, sia con la tecnica rotocalco (circa 200-300 m/min) che con la flessografia (circa 100-150 m/min), rendono difficile pensare di utilizzare un solvente a lenta evaporazione come l'acqua. Per favorirne il processo di

²Uno dei metodi di recupero-solvente più usati, si basa sulla filtrazione su carboni attivi e successiva estrazione in corrente di vapore acqueo o d'azoto. In alternativa, realtà produttive di piccole dimensioni spesso optano per la combustione catalitica.

L'acetato d'etile così recuperato, dopo bi-distillazione contiene in genere lo 0,05-0,07% di H₂O e, se sufficientemente puro, può essere riutilizzato in fasi successive del processo di trasformazione, come la diluizione d'inchiostri e di adesivi poliuretanic.

³ Allo stesso scopo possono essere usati altri ritardanti nella miscela solvente, come il metossipropanolo.

⁴In flessografia, nella maggior parte dei casi, il cilindro di stampa è ricoperto da copolimeri acrilici che resistono bene agli alcoli ma solo limitatamente agli esteri. Questi ultimi sono comunque generalmente inclusi nelle formulazioni essendo ottimi solventi per la nitrocellulosa.

⁵ E' bene che si abbia una efficace evaporazione del solvente anche perché le normative internazionali limitano le concentrazioni degli esteri ammessi negli stampati destinati a contenere alimenti.

⁶ La miscela solvente di alcol/etile acetato (80:20) è frequentemente adoperata in Spagna.

allontanamento ed essiccare il *film* stampato in tempi ragionevolmente brevi, occorrerebbe impiegare aria ad alte temperature, incompatibili con la natura dei *films* plastici, termosensibili. Pertanto, gli inchiostri all'acqua sono apprezzabili nel campo dei supporti assorbenti e miscele acqua-alcoli rivestono talvolta interesse per la flessografia, ma sono da escludere nella tecnica rotocalcografica ad alta velocità.

Classe di componenti	Composizione indicativa (p.p.)	
	Rotocalco	Flessografia
Contenuto secco	21-54	22-59
Pigmento bianco (TiO ₂)	25-30	27-35
Pigmenti colorati	6-9	6,5-15
Nitrocellulosa	7-10	7-10
Plastificanti	1-3	1-3
Resine Poliuretatiche [¥]	7-10	7-10
Resine Chetoniche*	1-3	1-3
Solventi	46-79	41-78

[¥] Resine al 80% E.A.

* Utilizzate solo per inchiostri lucidi, non per accoppiamento.

La quantità di **pigmenti** introdotta nella formulazione degli inchiostri dipende da diversi fattori. Fra questi, occorre considerare che alcune caratteristiche del pigmento, come la viscosità e la solubilità, influenzano quelle del prodotto finale; ad esempio i pigmenti gialli particolarmente viscosi non possono essere introdotti nella formulazione in quantità superiore al 6-6,5% senza compromettere la qualità del prodotto.

- Contenuto indicativo di pigmento bianco (TiO₂): 25-30%.
- Contenuto indicativo di pigmenti colorati (essenzialmente pigmenti organici): variabile dal 6% al 9% per la stampa rotocalco e dal 6,5-7% al 12-15% per la flessografia.

Può a volte essere necessaria l'aggiunta di sali organici disperdenti per favorire la dispersione del biossido di titanio e contemporaneamente ottenere vantaggi riguardo alla uniformità del colore e al lucido.

La **nitrocellulosa** (plastificata o non) è una delle sostanze fondamentali nella formulazione degli inchiostri, sia monocomponente che bicomponente⁷ (di cui costituisce il 7-10%). Si tratta di un materiale largamente utilizzato perché facilmente reperibile, economica, termoresistente, filmogena, dimensionalmente stabile e resistente ad acidi e alcali, solubile in miscele di alcoli-eteri, esteri ed idrocarburi. La rigidità della nitrocellulosa implica per la lavorazione l'aggiunta di **plastificanti** (nella misura di 1-3% sul totale).

Questi ultimi possono essere classificati in:

- *Primari o gelatinizzanti.*
Si tratta generalmente di specie chimiche con buona polarità che sciolgono la nitrocellulosa e la tengono in soluzione. In passato venivano largamente usati ftalati (adesso non ammessi dalle normative internazionali), oggi per lo più sostituiti da citrati, adipati. Un'eccedenza può comportare perdita della termoresistenza.
- *Secondari o non gelatinizzanti.*
Si tratta di specie con scarsa polarità, in genere oli con lunghe catene alifatiche, es. esteri stearici.

Solitamente, un esperto formulatore d'inchiostri usa ottimizzare il suo prodotto bilanciando plastificanti primari e secondari fino ad ottenere l'effetto desiderato.

I plastificanti conferiscono in genere anche più alto grado di lucido, migliorano l'ancoraggio al supporto e soprattutto favoriscono il *rilascio del solvente*. Alcuni, infatti, esercitano un'azione peptizante, riducendo le dimensioni micellari e favorendo in tal modo

⁷ Le vernici o inchiostri monocomponente sono prodotti termoplastici a base di nitrocellulosa; i bicomponente, più termoresistenti dei primi, sono preparati aggiungendo alla base nitrocellulosica, un reticolante (sostanza termoindurente).

l'evaporazione del solvente. La riduzione delle dimensioni micellari nell'inchiostro, conferisce altresì un maggior *lucido* allo stampato. Un analogo risultato è conseguibile attraverso la riduzione delle dimensioni delle particelle sospese di pigmento e l'ottenimento di un sistema in cui il colorante è pienamente solubilizzato.

Ancora, il *lucido* può essere incrementato ricorrendo all'aggiunta di piccole percentuali (2-3%) di **resine chetoniche**.

Leganti utili nella formulazione d'inchiostri sono le **resine poliuretatiche** (7-10%). Sono resine termoplastiche che conferiscono elasticità, flessibilità, buona termoresistenza (in particolare i poliuretani ad alto e medio peso molecolare)⁸ e soprattutto un buon ancoraggio al *film*. Usando **catalizzatori** come l'acetil acetato di titanio o fosfato di titanio, si ottengono ancoraggi particolarmente efficaci^{9,10}. I poliuretani a basso peso molecolare e bassa viscosità possono anche essere usati come plastificanti; quelli a più alto peso molecolare conferiscono una maggiore rigidità e una maggiore ritenzione del solvente, e presentano vantaggi come una migliore adesione e una ridotta migrazione attraverso il *film*. In genere, gli inchiostri poliuretatici non sono molto lucidi, ma tendenzialmente opachi. L'effetto lucido può essere enfatizzato bilanciando la quantità di resine chetoniche nella formulazione¹¹.

⁸ Per quanto riguarda la termoresistenza:

un inchiostro basato su nitrocellulosa, biossido di titanio e poliuretano, può resistere alla ganascia a 120-130°C per 1-2 secondi. Usando un opportuno catalizzatore reticolante, la termoresistenza aumenta fino a 180°C trascorse 24-48 h. La più alta resistenza al calore è, infatti, attribuibile ad una maggiore entità della reticolazione.

Per analoghe ragioni, un ulteriore aumento della termoresistenza può essere ottenuto usando una maggiore percentuale di nitrocellulosa e una minore quantità di poliuretano (componente più plastico) da sostituire eventualmente con un plastificante monomero. In quest'ultimo caso è consigliabile l'aggiunta di un 1-2% di etilcellulosa per contrastare il possibile ingiallimento arrecato dalla nitrocellulosa.

⁹ Il processo di stampa comporta, a livello molecolare, la formazione di un "ponte" di titanio fra *film* e inchiostro. L'effetto del calore, infatti, provoca lo spostamento del legante del titanio (ad esempio acetil-acetato o fosfato), e la coordinazione del metallo da parte dei siti leganti del poliuretano e degli atomi di ossigeno attivi per la coordinazione presenti sulla superficie del supporto di stampa. Fra i due complessi di Ti citati, si può notare che il fosfato viene allontanato più lentamente, essendo il più pesante.

¹⁰ Per potenziare la capacità d'adesione si può aumentare le quantità di catalizzatori a base di titanio o aggiungere alcolati come butil- o isopropil-titanato; in alternativa si può ridurre il contenuto di pigmento, sempre che ciò sia compatibile con la *copertura* desiderata.

¹¹ L'aggiunta di derivati chetonici ha anche l'effetto di favorire la solubilità dei poliuretani.

Inchiostri più lucidi si possono ottenere usando resine **poliammidiche**, che presentano d'altra parte inconvenienti quali l'odore poco gradevole e la tendenza alla tixotropia¹². Inchiostri lucidi, termoresistenti e resistenti al graffio possono essere preparati anche usando combinazioni di resine **poliesteriche e acriliche** induriti con indurenti isocianici.

I prodotti nitro-uretanici non presentano un'elevata resistenza alla luce; la nitrocellulosa tende ad ingiallire¹³ così come anche i composti uretanici aromatici. La tendenza all'ingiallimento è ridotta nel caso di inchiostri ottenuti con poliuretani alifatici, generalmente caratterizzati anche da una maggiore plasticità e da un minore effetto di coesione, rispetto a quelli formulati con gli aromatici.

Frequentemente le formulazioni d'inchiostri prevedono la presenza di **stabilizzanti** che aiutano a contenere l'ossidazione. Uno stabilizzante molto usato in passato è stato il BHT (β -idrossi-toluene), che però reagendo con l'ossigeno si trasforma in un composto chetonico colorato in giallo e caratterizzato da una elevata capacità di migrazione. In alternativa vengono usati stabilizzanti costituiti da molecole più "voluminose" contenenti più anelli aromatici che migrano più difficilmente e sono anche più efficaci (es. Irganox – CIBA).

Altri tipi di formulazione d'inchiostro prevedono l'uso di diversi promotori di adesione in alternativa ai poliuretani. Si usano sistemi a base di resine **maleiche, acriliche, chetoniche, epossidiche, poliammidiche, poliviniliche** (PVB). Queste ultime sono particolarmente termoresistenti e danno elevata lucidità.

I sistemi a base di resine maleiche o fumariche, molto acide, permettono l'ottenimento di prodotti caratterizzati da lucidità e ancoraggio ottimi, ma con basso punto di rammollimento ed elevata igroscopicità. Anche le resine acriliche e chetoniche conferiscono lucidità e ancoraggio ottimi, ma alta ritenzione del solvente e ridotta resistenza termica.

¹² Tixotropia: la proprietà di una sostanza pastosa di liquefarsi quando agitata e tornare solida (in forma di gel) quando non più agitata.

¹³ Per limitare l'ingiallimento nei formulati che prevedono grosse percentuali di nitrocellulosa, si può sostituirla con una piccola parte di etilcellulosa.